
3 1761 07550918 2





HANDBUCH

DER

CHEMISCHEN TECHNOLOGIE

UNTER MITWIRKUNG

VON

Prof. Dr. Ahrens, Direktor Th. Beckert, Dr. Bender, Dr. Benedict,
Dr. Börnstein, Dr. Brand, Dr. Buntrock, Dr. von Hagen, Dr. Hecht,
Dr. von Helmolt, Dr. Jurisch, Dr. Lange, Dr. Peters

HERAUSGEGEBEN VON

Dr. O. DAMMER.

FÜNF BÄNDE.

IV. Band.

MIT 345 IN DEN TEXT GEDRUCKTEN FIGUREN.

STUTTGART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1898.

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

Inhaltsverzeichniss.

Sämmtliche Artikel dieses Bandes von Dr. E. Börnstein, zum Theil unter Mitwirkung von Dr. A. Salomon.

Brennstoffe.

Holz und Holzkohle.

(Vergl. Bd. III. S. 200.)

Zusammensetzung und Eigenschaften. Das Holz, welches Stamm und Aeste der baum- und strauchartigen Pflanzen bildet, besteht aus dem festen Gewebe der Zellen und Gefässe und dem dasselbe durchströmenden Safte.

Die Wandungen der Zellen und Gefässe, ursprünglich nur aus reiner Cellulose $C_6H_{10}O_5$ gebildet, nehmen mit der Zeit bei fortschreitender Verholzung gewisse aus dem Safte gebildete organische Verbindungen, incrustirende Materie oder Lignin auf, durch die ihre Dichte und Härte wesentlich vermehrt wird.

Der Saft enthält, in Wasser theils gelöst, theils suspendirt und je nach der Art der Pflanze wechselnd, eine grössere Zahl von Stoffen, wie Proteïnstoffe, Gerbsäure und andere Pflanzensäuren, Stärke, Gummi, Zucker, Farbstoffe, Harze, Coniferin und von anorganischen Bestandtheilen Kalk, Magnesia, Kali, Natron, Eisenoxyd, Manganoxyd, Kieselsäure, Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure.

Das Verhältniss von Trockensubstanz und Saftgehalt differirt sowohl bei den verschiedenen Holzarten, wie nach dem Wechsel der Jahreszeit in weiten Grenzen; im Frühjahr und im Sommer sind die Hölzer durchgehends saftreicher als im Herbst und Winter. Das drückt sich direkt in den Zahlen aus, die bei Ermittelung des Wassergehalts gefunden werden. Derselbe beträgt z. B. nach Schübler (Erdmann's J. f. techn. u. ökonom. Chem. 7. 36) im Holze von

	Ende Januar	Anfang April
Esche	28,8 %	38,6 %
Ahorn	33,6	40,3
Rosskastanie	40,2	47,1
Tanne, Pinus abies	52,7	61,0

Zu fällen pflegt man das Holz im Winter, indem dann sein Gehalt an Feuchtigkeit der unteren Grenze nahe steht. Derselbe betrug in frischgefällten Holzarten nach Schübler und Hartig (Erdmann's J. f. techn. u. ökonom. Chem. 7. 46):

Hainbuche, Carpinus betulus	18,6 %	Kiefer, Pinus silvestris	39,7 %
Saalweide, Salix caprea	26,0	Rothbuche, Fagus silvatica	39,7
Ahorn, Acer pseudoplatanus	27,0	Erle, Betula alnus	41,6
Vogelbeere, Sorbus aucuparia	28,3	Espe, Populus tremula	43,7
Esche, Fraxinus excelsior	28,7	Ulme, Ulmus campestris	44,5
Birke, Betula alba	30,8	Rothtanne, Pinus picea	45,2
Mehlbeere, Crataegus torminalis	32,3	Linde, Tilia europaea	47,1
Eiche, Quercus robur	34,7	Pappel, Populus italica	48,2
Stieleiche, Quercus pedunculata	35,4	Lärche, Pinus larix	48,6
Weisstanne, Pinus abies	37,1	Baumweide, Salix alba	50,6
Rosskastanie, Aescul. hippocast.	38,2	Schwarzpappel, Populus nigra	51,8

Als durchschnittlichen Feuchtigkeitsgehalt frisch gefällten älteren Holzes kann man demnach nach Bunte (Muspratt 4. 355) setzen:

Hainbuche	ca. 20 %
Ahorn, Esche, Birke	25 bis 30
Steineiche, Buche, Weisstanne, Kiefer . .	35 „ 40
Erle, Fichte	40 „ 45
Linde, Lärche, Schwarzpappel	45 „ 50

Bei längerem Lagern verliert das Holz noch einen Theil der Feuchtigkeit bis zu dem stationären Zustande der Lufttrockenheit, in dem sich sein Wassergehalt mit dem der umgebenden Luft ins Gleichgewicht gesetzt hat. Um es bis zu diesem Grade auszutrocknen, wird das Holz zersägt und zerspalten und die Scheite an trocknen und der Sonne ausgesetzten Orten derartig in Haufen aufgestellt, dass die Luft überall frei durchdringen kann. Diese Haufen müssen zwei Jahre, mindestens zwei Sommer stehen, bis das Holz lufttrocken ist. Dann enthält es immer noch etwa 20 % Wasser, die von selbst nicht entweichen.

Darren. Um die gesammte Feuchtigkeit aus dem Holze zu entfernen, wie es nöthig ist, wenn beim Verbrennen desselben eine lange, heisse Flamme erzielt werden soll, muss man es durch langsames Erhitzen auf 125 bis 140° völlig austrocknen — darren. Dazu dienen geschlossene gemauerte Oefen, sogen. Darrkammern, oder Retorten, wie sie für die Verkohlung gebraucht werden. Die Heizgase, als welche vielfach die Abhitze anderer Feuerungen benutzt wird, leitet man entweder direkt oder in eisernen, die Darrkammern durchziehenden Rohren dem Holze zu.

Das so entwässerte Holz hält sich nicht lange in diesem Zustande, nimmt vielmehr in Folge der Hygroskopicität der Saftbestandtheile an der Luft in kurzer Zeit einen grossen Theil der ausgetriebenen Feuchtigkeit wieder auf. Nur vorher geschwemmtes oder geflösstes Holz, das bei der langen Berührung mit Wasser von diesem ausgelaugt ist, hat die Eigenschaft der Hygroskopicität nach dem Darren verloren.

Das wasserfreie Holz besteht nach F. Schulze aus 46 bis 48 % Cellulose und 52 bis 57 % Lignin, daneben finden sich kleine Mengen stickstoffhaltiger Substanzen und Mineralsalze.

Die Elementarzusammensetzung verschiedener Hölzer beträgt unter Abrechnung der Asche nach Chevandier (D. 91. 372):

	C	H	O und N.
Ahorn, Acer campestre	49,80	6,31	43,89
Birke, Betula alba	50,60	6,23	43,16
Hainbuche, Carpinus betulus . .	49,48	6,08	44,44
Eiche, Quercus robur	50,64	6,03	43,33
Erle, Alnus glutinosa	49,19	6,22	44,59
Kiefer, Pinus silvestris	49,94	6,25	43,81
Fichte, Pinus picea	49,59	6,38	44,03
Lärche, Pinus larix	56,11	6,31	43,58
Linde, Tilia europaea	49,41	6,86	43,73
Pappel, Populus nigra	49,70	6,31	43,99
Tanne, Pinus abies	49,95	6,40	43,65
Ulme, Ulmus campestris	50,19	6,43	43,39
Weide, Salix fragilis	51,75	6,19	42,06

Nach dem Trocknen bei 140° fand Derselbe:

	C	H	O	N
Buche	49.89	6.07	43.11	0,93
	50.08	6.23	41.16	1.08
Eiche	50.64	6.03	42.05	1.28
	56.89	6.16	41.94	1.01

		C	H	O	N
Birke . . .	{	50,61	6,23	42,04	1,12
	{	51,93	6,31	40,69	1,07
Espe	{	50,31	6,32	42,39	0,98
	{	50,01	6,28	41,65	1,05
Weide . . .	{	51,75	6,19	41,08	0,98
	{	54,03	6,56	37,39	1,48

Die aus einer grösseren Zahl von Einzelbestimmungen abgeleitete mittlere Zusammensetzung des Holzes ist

	C	H	O	Asche	H_2O
lufttrocken	39,6	4,8	34,8	0,8	20
wasserfrei	49,5	6,0	43,5	1,0	—
wasser- und aschefrei .	50,0	6,0	44,0	—	—

Daraus folgt für das wasser- und aschefreie Holz bei Berechnung alles vorhandenen Sauerstoffes mit dem dazu gehörigen Wasserstoff in Form von Wasser ein Gehalt an diesem von 49,5 %, neben dem als brennbare Bestandtheile 50 % Kohlenstoff und 0,5 % Wasserstoff bleiben; eine Zusammensetzung, der auch der Wärmeeffekt entspricht, den man bei Verbrennung frisch gedarrten Holzes erzielt.

Eine Anschauung von der Zusammensetzung der Holzasche giebt die Tabelle (Nach Fehling's Neues Handwörterb. d. Ch. 3. 682):

	Rössler		Bödinger			Heyer u. Vonhausen		Berthier				
	Fohren-holz	Fichten-holz	Roth-buchenholz	Kiefernholz	Lärche	Roth-buchenholz	Kiefernholz	Lindenholz	Birkenholz	Erlenholz	Tannen-holz	Fichten-holz
Aschenmenge auf 100 Thle. lufttrockenes Holz . . .	0,738	1,109	—	0,143	0,322	—	—	5,00	1,00	—	0,83	—
Kali . . .	10,355	6,136	15,80	2,79	15,24	6,94	12,23	} 0,55	12,72	—	16,80	4,41
Natron . .	3,934	8,543	2,76	15,99	7,27	0,34	0,44					3,53
Chlornatrium	1,439	0,532	0,21	1,48	0,92	—	0,03	0,19	0,03	0,06	0,08	0,92
Kalk . . .	20,836	15,714	60,35	30,36	25,85	43,59	50,26	46,53	43,85	40,76	29,72	38,51
Magnesia . .	4,433	1,207	11,28	19,76	24,50	5,39	8,43	1,97	2,52	2,03	3,28	9,56
Manganoxydul	5,561	10,906	—	18,17	13,51	Spur	0,39	0,54	2,94	—	4,48	0,36
Eisenoxyd .	3,406	5,029	—	—	—	0,62	0,61	0,09	0,42	2,92	10,53	0,09
Phosphorsaur. Kalk . . .	—	—	3,99	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Phosphorsaur. Eisenoxyd .	6,402	11,527	1,84	5,10	6,18	—	—	—	—		—	—
Schwefelsäure	3,520	7.201	—	—	—	0,62	1,07	0,81	0,37	1,24	0,80	1,67
Schwefelsaur. Kalk . . .	—	—	2,30	3,31	2,91	—	—	—	—	—	—	—
Kieselsäure .	8,203	4,679	1,46	3,04	3,60	2,13	2,45	1,97	4,78	4,06	6,15	4,37
Phosphorsäure	—	—	—	—	—	7.54	5,05	2,51	3,61	6,25	3,14	0,91
Kohlensäure .	24,901	22,795	—	—	—	28,29	19,04	38,71	28,76	25,17	24,93	35,66
Sand etc. . .	7,00	5,726	—	—	—	4,28	—	—	—	—	—	—

Das spez. Gew. der luftfreien Holzfaser liegt zwischen 1,48 und 1,53, für lufttrockene Hölzer beträgt es nach Schnabel (Allgemeine Hüttenkunde, Berlin 1890, S. 139):

harte Hölzer		weiche Hölzer	
Buche	0,77	Tanne	0,48
Eiche	0,71	Fichte	0,47
Esche	0,67	Linde	0,44
Birke	0.55	Pappel	0,39
Kiefer	0,55		

Bei gespaltenen und in Stössen aufgestellten Hölzern rechnet man häufig $^1/_3$ Zwischenräume und $^2/_3$ Holzmasse und nimmt als Durchschnittsgewicht pro cbm

bei harten Hölzern . . . . 400 bis 500 kg
„ Nadelholz . . . . 300 „ 400
„ weichen Laubhölzern . . . . . 200 „ 300

Wird Holz unter Luftabschluss über 160° erhitzt, so erleidet es eine mit steigender Temperatur tiefer greifende Zersetzung, die Verkohlung, die in der Abscheidung flüchtiger Bestandtheile und der Bildung eines kohlenstoffreicheren Rückstandes besteht (vergl. Bd. III, S. 203). Die dabei obwaltenden Ausbeuteverhältnisse und deren Abhängigkeit von der angewandten Temperatur zeigt folgende Tabelle von Violette (D. **123**. 123):

Nr.	Gewichts-Verlust durch Trocknen bei 150° C.	Temperatur, der das Holz ausgesetzt wurde in °C.	100 Theile des wasserfreien Holzes entwickelten flüchtige Stoffe	100 Gewichts-Theile des wasserfreien Holzes ergaben an Rückstand im Destillationsgefässe	
1	15,00	160	2,00	98,00	Brände.
2	17,17	170	5,45	94,55	
3	14,04	180	11,41	88,59	
4	14,36	190	18,01	81,99	
5	17,28	200	22,90	77,10	
6	15,40	210	26,86	73,14	
7	15,80	220	32,50	67,50	
8	12,73	230	44,63	55,37	
9	15,58	240	49,21	50,79	
10	13,16	250	51,33	49,57	
11	14,76	260	58,77	40,23	
12	12,91	270	62,86	37,14	
13	14,94	280	63,84	36,16	Rothkohle.
14	14,43	290	65,91	34,09	
15	13,69	300	66,39	33,61	
16	12,54	310	67,13	33,87	
17	12,52	320	67,77	32,23	
18	14,48	330	68,23	31,77	
19	14,38	340	68,47	31,53	Schwarzkohle.
20	16,37	350	70,34	29,66	
21	12,98	432	81,13	18,87	
22	13,90	1032	81,25	18,75	
23	13,90	1100	81,60	18,40	
24	13,84	1250	82,06	17,94	
25	14,60	1300	82,54	17,46	
26	14,60	1500	82,69	17,31	
27	14,60	Schmelzpunkt des Platins.	85,00	15,00	

Benutzung. Während das Holz in früheren Jahrhunderten den hauptsächlichsten, ja meist den einzigen Heizstoff darstellte, ist es dieser Verwendung, soweit es sich wenigstens um technische Zwecke handelt, heute fast völlig entzogen. Abgesehen von der Benutzung zum Hausbrande — im Ofen- und Herdfeuer — sind es nur wenige Industrien, wie die Glas- und Porzellanfabrikation, die eine lange, an Flugasche arme Flamme erfordern und das Holz deshalb den fossilen Brennmaterialien vorziehen. Ebenso bedient man sich in holzreichen Gegenden, in Steiermark und Kärnthen, Schweden, Nordamerika, auch auf harzer und oberschlesischen Hüttenwerken der Holzkohle als eines wenig anorganische Bestandtheile führenden Reduktionsmittels zur Erzielung eines besonders an Schwefel und Phosphor armen Roheisens.

Ueber die Verarbeitung des Holzes für andere technische Zwecke, seine Konservirung, sowie die Verfahren der Verkohlung, die Verarbeitung der dabei fallen-

den Nebenprodukte und die Zusammensetzung und Eigenschaften der Holzkohle vergl. Bd. III. Ueber Holzgas sowie Heizwerthbestimmungen von Holz und Holzkohle vergl. die entsprechenden Abschnitte dieses Bandes.

Umwandlung des Holzes in fossile Brennstoffe. Das Holz ist das Ausgangsmaterial für die sämmtlichen fossilen Brennstoffe, von deren Bildung aus demselben durch langsam fortschreitende natürliche Verkohlung uns Credner (Elemente der Geologie. S. 271 ff.) eine anschauliche Schilderung entwirft:

„Bei der unter Luftabschluss durch überlagernde thonig-sandige Gesteine vor sich gehenden ausserordentlich langsamen Zersetzung (Vermoderung, Verkohlung) der Pflanze verbinden sich die pflanzlichen Elemente unter einander: es vereinigt sich ein Theil des Kohlenstoffs mit Sauerstoff zu Kohlensäure, ein anderer mit Wasserstoff zu Sumpfgas, welche entweichen, und endlich ein Theil des Wasserstoffs mit Sauerstoff zu Wasser. Nun ist aber in der entstehenden Kohlensäure ein Gewichtstheil Kohlenstoff mit $2^2/_3$ Gewichtstheilen Sauerstoff, im Wasser ein Gewichtstheil Wasserstoff mit 8 Gewichtstheilen Sauerstoff verbunden, so dass die Zersetzung, deren Produkte sie sind, namentlich auf Kosten des Wasserstoffs und Sauerstoffs der Holzfaser (die 50 % Kohlenstoff, 6 % Wasserstoff und 44 % Sauerstoff fast durchgängig enthält) vor sich geht. Diese beiden Elemente werden der vermodernden Pflanzenmasse viel rascher entzogen, als der Kohlenstoff, wodurch zugleich eine Anreicherung, eine relative Vermehrung des letzteren stattfindet. Der Vermoderungs- oder Verkohlungsprozess arbeitet demgemäss darauf hin, aus der gewöhnlichen Pflanzensubstanz im Laufe der Zeit reinen Kohlenstoff herzustellen. Zugleich aber werden die in den aufgespeicherten Pflanzenmassen reichlich vorhandenen und aus den einzelnen Theilen derselben in grosser Menge sich bildenden löslichen humin- oder ulminartigen Substanzen durch das Wasser aufgelöst und als feste, nach und nach erhärtende Massen in den Hohlräumen und Lücken zwischen den einzelnen Pflanzenresten wieder ausgeschieden. Pflanzliche Massen, von Sedimenten bedeckt, unterliegen dieser Zersetzung ausserordentlich langsam, da ihnen die Bedingungen zur Fäulniss, nämlich die Möglichkeit des Zutritts der atmosphärischen Luft und des Entweichens der gasförmigen Produkte nur in höchst beschränktem Maasse gegeben sind. So hat denn die von einer mächtigen Schichtenreihe bedeckte Steinkohle, trotzdem dass Millionen von Jahren seit ihrer Ablagerung vergangen sein müssen, ihre Zersetzung noch nicht vollendet. Die sich durch den Verkohlungsprozess in ihr bildenden und anfänglich von ihr eingeschlossenen, dann exhalirten Gase sind, ausser Sauerstoff und Stickstoff (von hinzutretender Luft herrührend), Kohlensäure und Sumpfgas. Von diesen vier Gasen sind z. B. in 100 g der westphälischen und sächsischen Kohle 17 bis 60 ccm enthalten (E. v. Meyer). Fortwährend, zuweilen aber auch plötzlich und in gefahrbringender Menge, entweichen Kohlensäure (Schwaden) und Sumpfgas (schlagende Wetter) und zeigen an, dass der Verkohlungsprozess sich noch in vollem Gange befindet. Sein Ziel erreicht er erst, wenn Anthracit und Graphit hervorgebracht sind; in diesen seinen Endprodukten liegt der Kohlenstoff brach und gefesselt in der Erde, bis ihn der Mensch für seine Zwecke benutzend zu Kohlensäure verbrennt und ihn so der Atmosphäre wiedergiebt, von wo aus er seinen Kreislauf von neuem beginnt. Die Länge der geologischen Zeiträume ersetzt mithin den freien Zutritt von Luft oder den Einfluss höherer Temperaturgrade, so dass der Kohlenstoffreichthum der Kohlengesteine in demselben Maasse zunimmt, je älter die letzteren sind. Torf, Braunkohle und Steinkohle sind einzelne Stadien des besprochenen Verkohlungsprozesses der Pflanzenmasse, Anthracit und Graphit die Endprodukte desselben, wie aus der tabellarischen Zusammenstellung auf S. 6 hervorgeht.

Lokal wird der Verkohlungsprozess beschleunigt: 1. durch die Bildung zahlreicher Spalten in Folge von Faltungen und Zerreissungen der kohlenführenden Formationen; 2. durch Zerstückelung ausgedehnter Kohlenfelder in Folge von Erosion; in beiden Fällen wird der Zutritt von atmosphärischer Luft und das Entweichen der entstehenden Gase erleichtert und der Verkohlungsprozess dadurch befördert; 3. durch gebirgsbildenden Druck; deshalb sind die Kohlen, wo sie horizontal und ungestört liegen, meist bituminös und werden immer magerer, je auffallendere Biegungen sie erleiden, und endlich zu Anthracit, wo die stärksten Faltungen und Zusammendrückungen stattgefunden haben (Anthracitbecken Pennsylvaniens); 4. durch Einwirkung hoher Temperatur von Seiten gluthflüssiger Gesteine, welche die betreffende Kohlenformation durchsetzen; so ist die erdige Braunkohle des Meissners im Kontakte mit Dolomit und Basalt in anthracitähnliche Kohle, in

Stengel-, Pech- und Glanzkohle, die Steinkohle von Waldenburg in der Berührung mit Melaphyr in Anthracit umgewandelt. In allen diesen Fällen ist der Verkohlungsprozess in Folge lokaler Beeinflussung der Zeit vorausgeeilt."

Geologisches Zeitalter	Kohlengestein	Zusammensetzung in 100 Theilen nach Abzug der Asche		
		C	H	O u. N
Neuzeit	Holzsubstanz	49,57	6,11	43,90
Diluvium	Torf aus Irland	60,02	5,88	34,10
Tertiär	Braunkohle von Köln	66,96	5,25	27,76
	Braunkohle vom Meissner	72,00	4,93	23,07
	Erdige Braunkohle v. Dux	74.20	5,89	19.80
Karbonische Periode	Bituminöse Steinkohle von Saarbrücken	81,62	3,30	14,50
	Cannelkohle von Wigan	85,81	5,85	8,34
	Hartleykohle v. Newcastle	83,42	5,61	5,97
	Bituminöse Steinkohle von Eschweiler	89,16	3,21	6.45
Karbonische, devonische, silurische Periode	Anthracit	94	3	3
Archäische Periode	Graphit	100	0	0

Literatur. Vergl. Bd. III, S. 234 und Bunte, Artikel „Heizstoffe" in Muspratt's Chemie in Anwendung auf Künste und Gewerbe, 4. Aufl., Bd. IV. S. 350 ff. (Braunschweig 1893).

Torf.

Der Torf ist der jüngste der durch Zersetzung von Pflanzentheilen entstandenen fossilen Brennstoffe und bildet sich auch noch stets von neuem aus heute lebenden Pflanzenarten. Er ist eine schichtenbildende Gebirgsart, ebenso wie die Braun- und Steinkohlen, die Hausding als Uebergang aus dem Organischen zum Unorganischen bezeichnet.

Entstehung der Moore. Wo Bodenbeschaffenheit und Klima die Bildung stehender flacher Gewässer begünstigen, siedeln sich gesellig wachsende Pflanzen darin an, die, in rascher Vermehrung die Wasserfläche bedeckend, diese wiederum vor dem gänzlichen Verdunsten schützen. Besonders in wasserdurchflossenen Niederungen der gemässigten Zone, oder in der heissen auf hochgelegenen Flächen und in dichten Wäldern entstehen in beckenartigen Bodensenkungen mit undurchlässigem Untergrunde als ein Mittelzustand zwischen Wasser und Land die Moore (Moose in Oberdeutschland, Riede in Thüringen und Schwaben, Lohden in der Oberpfalz), indem die vom Ufer ausgehenden Pflanzenvegetationen sich weiter und weiter über die Wasserfläche verbreiten und schliesslich dieselbe ganz ausfüllen. Eine jede Generation dieser Pflanzen sinkt im Herbste, wenn sie abstirbt, zu Boden, wird von den folgenden überwuchert und nach deren Vergehen bedeckt, so dass sich am Boden immer dicker und dichter werdende Schichten langsam vermodernder Pflanzenreste bilden, die mit der Zeit das ganze Becken erfüllen, oft über seine Oberfläche hinauswachsen. Solche Vermoorung herbeizuführen, eignen sich am meisten die Pflanzengattungen, die in grosser Zahl von Exemplaren sich verbreiten und verfilzte Wurzeln treiben. Zu diesen Torfbildnern (Torfflora) gehören insbesondere: Die Heidekräuter (Calluna vulgaris und Erica tetralix), Riedgräser (Carex), Wollgräser (Eriophorum), Binsen (Juncus und Scirpus), Borstengras (Nardus stricta), in hervorragendem Maasse Moose (Hypnum- und Sphagnum-Arten), dann auch in hochgelegenen Gegenden die Zwergkiefer (Pinus Pumilio), Schilfrohr (Typha), Kalmus (Acorus calamus) etc.; dazu kommen noch einige Pflanzenarten, wie die Preisselbeere (Vaccinium vitis idaea), Heidelbeere (Vaccinium myrtillus), Moosbeere (Vaccinium oxycoccus) u. a., die auch auf trockenem Boden durch das Festhalten des Regenwassers in ihrem Buschwerk und durch die Bildung immer neuer Triebe aus dem Wurzelstock zur Moorbildung befähigt sind.

Man unterscheidet Wiesen- oder Grünlandsmoore oder -moose neben Heide- oder Hochmooren oder Filzen. Erstere finden sich meist an den Ufern von Flüssen und Seen, besonders bei kalkhaltigem Wasser, wachsen vom Rande einwärts und besitzen Mächtigkeiten von 1 bis 2, selten 3 und mehr Metern; viele norddeutsche Torflager, Donau- und Isarmoore, vertorfende Seen gehören dahin. Die zweite Art entsteht, wo in Bodenmulden stehendes Wasser sich sammelt, Sphagnum-Kolonien sich darin niederlassen und auf diesen dann Heidekräuter weiter wachsen. Durch fortgesetzte Ausbreitung nach aussen und oben erhalten diese Moore eine kuppelförmig gewölbte Oberfläche, deren Spitze oft bis zu 10 m über den Rand sich erhebt. Solche Hochmoore kommen sowohl in Norddeutschland, als auch in süd- und mitteldeutschen Gebirgen vor und enthalten Torflager von bedeutender Stärke. Man hat darin welche von 11 bis 12 m Mächtigkeit gefunden. Unter geeigneten örtlichen Bedingungen entstehen auch Moore, die neben einander den Wiesen- und den Hochmoorcharakter zeigen. Als eine Folge der noch heute vor sich gehenden Bildung der Torfmoore hat man beobachtet, dass sie an den Stellen

nachwachsen, wo man sie ausbeutete, ohne ihre Entstehungsbedingungen dadurch zu beeinträchtigen. Welch hohes Alter andererseits die unteren Schichten vieler Moore besitzen, erweisen die hin und wieder darin gemachten Funde durch die Torfsubstanz wohl erhaltener Leichen von Menschen mit Kleidern und Geräthen aus längst entschwundenen Kulturperioden oder von vorweltlichen Thieren, wie des Mastodons und des Riesenelens.

Vorkommen. Ausgedehnte Moorflächen in grosser Zahl finden sich in Nordamerika, Nordasien und Mitteleuropa; auf letzterem Kontinente sind besonders reich daran Irland, Schweden, Norwegen, Holland, Hannover, Oldenburg, Brandenburg, Pommern, Ost- und Westpreussen und die russischen Ostseeprovinzen. Auch in Bayern, Württemberg, Baden, Tirol, Böhmen und Salzburg finden sich noch bedeutende Lager, weniger in Frankreich, Spanien und Italien.

Bestimmte Angaben über die Ausdehnung der Torfmoore liegen nicht vor, weil man immer wieder neue auffindet, doch schätzt man, nach Hausding, dass dieselben im nordwestlichen Deutschland, Oldenburg und Hannover, 675000 bis 844000, in der bayerischen Hochebene 112500, in Oesterreich-Ungarn ca. 35000 ha bedecken. Die russischen Moore sind noch weit ausgedehnter. Was die Grösse einzelner Lager anbetrifft, so sei erwähnt, dass das Bourtanger Moor im Emsgebiet ca. 280000, das Arembergische ca. 313500 ha bedeckt, die Fläche des Dachauer Moors in Südbayern 21000, des Erding-Freisinger 23000 und des Donaumoos bei Günzburg ca. 2000 ha beträgt.

Bildung der Torfsubstanz. Während der Pflanzenkörper bei seiner Zersetzung an freier Luft mit ungehindertem Sauerstoffzutritt unter Bildung von Wasser, Ammoniak und Kohlensäure einer raschen und vollständigen Zerstörung anheimfällt, tritt in den Mooren unter der Bedeckung durch Wasser und neue Generationen der weiter wuchernden Pflanzenarten eine langsame Vermoderung ein. Dabei gehen zunächst die leichter zersetzbaren organischen Körper, wie Gummi, Eiweissstoffe und alle Saftbestandtheile unter Bildung von Ammoniak in Humussäure und Humuskohle über, die das Wasser braun färben und in Gemeinschaft mit der oft vorhandenen Gerbsäure die oben erwähnte Konservirung ualter Leichen bewirken. Weiterhin unterliegt auch die Cellulose einer Art von Gährung (J. Böhm, B. **8.** 634. Hoppe-Seyler, H. **10.** 201) und der ganze Pflanzenkörper verwandelt sich unter Abgabe von Kohlensäure, Sumpfgas und Wasser in eine dunkle humusartige Substanz, die mit fortschreitender Zersetzung immer ärmer an Sauerstoff, immer reicher an Kohlenstoff und Wasserstoff wird.

Nach dem verschiedenen Grade dieser Zersetzung unterscheidet man:

Fasertorf, auch Moos-, Heide-, Schilf- und Wurzeltorf genannt, aus den jüngeren Schichten stammend und noch reich an wenig vermoderten Pflanzenfasern, daher hell und leicht und im trocknen Zustande ohne viel Heizkraft schnell verbrennend;

Sumpf- oder Modertorf, braun, schwer und gut durchmodert, aus tieferen Schichten oder älteren Mooren, und

Pech- oder Specktorf, die schwerste und älteste Sorte, der nur noch wenig erkennbare Pflanzenreste zeigt, getrocknet eine tiefdunkle, wachsglänzende Schnittfläche giebt und wegen seines grossen Kohlenstoffreichthums auch den höchsten Brennwerth ergiebt.

Noch tiefer findet sich oft die sogen. Torfleber, die aus einer ganz niedrigen Klasse von Moosen (Kryptogamen) entstanden ist und, durch Alter und Druck vollständig verwandelt, eine schwarzerdige Masse ohne jede vegetabilische Beimengung bildet, beim Liegen an der Luft abblättert und beim vorschreitenden Trocknen völlig zerbröckelt.

Zusammensetzung. Einen Einblick in die chemische Zusammensetzung des Torfmaterials gewährt die nebenstehende Tabelle von Websky (Prakt. Ch. **92.** 93), in welcher eine Anzahl verschiedener Sorten nach steigendem Kohlenstoffgehalt zusammengestellt ist:

Der in nebenstehenden Analysen bis auf 12% steigende Aschengehalt wächst nach den Untersuchungen von Vohl (A. **109.** 185) und Petzholdt (Prakt. Ch. **83.** 1; **86.** 471) mit fortschreitender Zersetzung des Torfes und kann unter entsprechenden Bedingungen bis auf 60% und noch höher steigen. In besonderen Fällen, wenn bestimmte Bestandtheile darin vorherrschen, wird dadurch eine von der ursprünglichen gänzlich abweichende Verwendungsart des Torfes ermöglicht:

Chemische Zusammensetzung des Torfmaterials.

Fundort	Analytiker	Zusammensetzung in Proz. C	H	O	N[1]	Aschengehalt	Bemerkungen
Grunewald	Websky	49,88	6,54	42,42	1,16	3,72	Sphagnum, im Sommer dem Grunewalder Moor bei Berlin entnommen.
Moor bei Reichswald	Walz	49,63	6,01	44,36	—	3,50	Aeusserst leichter Torf, keine Spur von Zersetzung zeigend, filzartiges Gewebe von Sphagnum.
Grunewald	Websky	50,33	5,99	42,63	1,05	2,85	Erste Lage von Torf unter der lebenden Vegetationsdecke.
Harz	„	50,86	5,80	42,57	0,77	0.57	Leichter Torf vom Harz, fast nur aus Sphagnum bestehend.
Havelniederung	Jäkel	53,31	5,31	41,38	—	5,51	Leichter, nur aus Pflanzenresten bestehender Torf.
Unbekannt	Soubeiran	53,50	5,40	38,70	2,40	—	
Havelniederung .	Jäkel	53,51	5,90	40,59	—	5,33	Lockerer, rothbrauner T.
Neulangen	W. Bär	55,31	5,91	38,88	—	9,37	
Flotow	„	56,80	4,73	38,57	—	11,17	
Havelniederung .	Jäkel	56,43	5,32	38,25	—	8,13	Brauner, schwerer Torf.
Moor b. Hamburg	„	57,12	5,32	37,61	—	1,89	
Buchfeld	W. Bär	57,18	5,20	32,58	—	9,87	
Moor bei Reichswald	Walz	58,69	7,04	35,32	1,79	2,04	Ziemlich leichter Torf.
Holland	Mulder	59,27	5,41	35,32	—	—	
Friesland	„	59,42	5,87	34,71	—	—	
Linum	Jäkel	59,43	5,26	35,31	—	8,36	
Linum	Websky	59,47	6.52	31,51	2,50	18,53	Ziemlich leichter Torf aus dem Linumer Torfstich. Dunkelrothbr. Masse, unter dem guten schwarzen Torf liegend.
Linum	W. Bär	59,48	5,36	35,16	—	9,74	
Moor bei Hundsmühl	Websky	59,70	5,70	33,04	1,56	2,92	Torf aus den Hochmooren Oldenburgs, schwarz, fest und hart; enthält Spuren von Sphagnum, aber auch Calluna vulgaris.
Linum	„	59,71	5,27	32,07	2,59	12,56	Bester, schwarzer Torf, aus dem Linumer Moor.
Princetown . . .	Vaux	60,00	6,00	33,80	—	10,00	
Unbekannt	F. Vaux	60,02	5,99	31,51	2,56	10,29	
Linum	W. Bär	60,39	5,09	34,52	—	8,92	Schwerer, alter Torf.
Voulcaire	Regnault	60,40	5,96	33,64	—	5,58	Schwerer, alter Torf.
Friesland	Mulder	60,41	5,57	34,02	—	—	Schwerer, alter Torf.
Long	Regnault	60,89	6,21	32,90	—	4,61	Schwerer, schwarzer T. mit Pflanzenresten.
Champ de Feu .	„	61,65	6,45	32,50	—	5,55	Weniger zersetzter Torf
Harz	Websky	62,54	6,81	29,24	1,41	1,09	Brauner, schwerer Torf, bester Oberharzer.
Moor bei Reichswald	Walz	63,86	6,48	27,96	1,70	2,70	Sehr dichter, schwerer Torf.

[1]) Wo die Angabe für den Stickstoffgehalt fehlt, ist derselbe mit dem Sauerstoff zusammengefasst.

Durchschnittliche Zusammensetzung normaler Torfaschen.

Aschengehalte von Torfen aus	Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Thonerde	Eisenoxyd	Phosphorsäure	Schwefelsäure	Chlor	Kieselsäure, löslich	Kohlensäure	Sand, Thon, unlöslich	Analytiker
Grunewald	0,44	0,23	4,72	1,51	3,96	3,51	1,77	1,12	0,18	4,9	—	76,56	Websky
Harz, leichter Torf	1,33	1,45	23,78	15,69	10,69	6,76	5,50	11,06	1,82	4,4	—	17,32	„
„ schwerer Torf	0,66	0,44	16,06	2,09	16,61	19,60	5,81	10,12	Spur	(nicht best.)	—	28,27	„
Linum, schwerster Torf	0,15	0,16	48,16	0,44	5,27	18,01	0,53	11,08	0,14	2,22	11,62	2,72	„
Abro in Schweden, sehr leichter Torf	3,13		20,98	1,46	23,43	12,64	6,56	8,60	0,24	21,96	—	—	A. Müller
„ „ „ brauner Torf	2,82		24,94	1,47	25,35	18,18	7,49	8,11	0,62	11,01	—	—	„
Kolbermoor, Presstorf	0,7	0,3	11,2	0,9	28,4	4,5	0,9	2,6	(Spur NaCl)	12,3	1,0	37,2	Schwarz
Holland	1,2	1,1	11,7	4,5	2,9	5,3	—	9,7	1,5	9,8	—	51,5	Anderson
Schottland	0,7	1,0	1,2	0,4	—	30,70	—	5,5	—		—	60,5	„
Amerikanischer Torf	0,7	0,6	40,0	6,0	5,1		0,5	5,5	0,1	8,2	—	31,7	Johnson
Bourtanger Moor	Spur		22,110	—	5,618	35,081	5,810	—	—	17,369	—	—	„
Schonen	1,50	0,58	20,75	1,42	6,60	17,34	0,42	1,55	0,67	6,50	8,43	33,50	Jacobsen

so kann an Schwefelkies reicher Torf als Vitriolerz (Berggeist 1859. Nr. 94) verwendet, daraus ausblühender Alaun (B. H. Z. 1864. 265) als solcher gewonnen werden; die Asche kupferhaltigen Torfes wird in Nordwales auf Kupfer verhüttet und eine (bis zu 15 %) Kalkphosphat haltende Torfasche als Düngemittel verwendet. Die durchschnittliche Zusammensetzung normaler Torfaschen folgt aus der von Kosmann (Muspratt, 4. 437) zusammengestellten Tabelle auf S. 10.

Die eigentliche Torfsubstanz, wenn man also von unzersetzten Pflanzen- sowie erdigen Theilen und anderen fremden Substanzen absieht, enthält nach Scheerer durchschnittlich:

60,63 %	Kohlenstoff
6,04	Wasserstoff
33,32	Sauerstoff

oder, unter der Voraussetzung, dass aller Sauerstoff in Form von Wasser vorhanden sei:

60 %	Kohlenstoff
2	Wasserstoff
38	chem. gebundenes Wasser

Der Feuchtigkeitsgehalt frischen Torfes kann bis zu 80 % betragen, an der Luft verringert er sich bis auf 25 bis 30 % und kann durch Erhitzen auf 120° ganz entfernt werden. Für die Zusammensetzung lufttrockenen Torfes nach Abzug des Aschengehalts giebt Scheerer die folgenden Zahlen:

Kohlenstoff	45,0
Wasserstoff	1,5
Chemisch gebundenes Wasser	28,5
Hygroskopisches Wasser	25,0
	100,0

Als nähere Bestandtheile bestimmte Wiegmann in dem Stechtorf eines Hochmoores bei Braunschweig:

Humussäure	27,600
Wachs	6,200
Harz	4,800
Erdharz	9,000
Humuskohle	45,200
Wasser	5,400
Chlorcalcium	0.015
Schwefelsäure	0,280
Kieselsäure und Sand	7,720
Thonerde	0,080
Calciumkarbonat	0.440
Eisenoxyd und Calciumphosphat	0,265
	100,000

Gewinnung. Die einfachste Methode, den Torf aus seinen Lagerstätten zu gewinnen und in geeigneten Stücken für den Verbrauch zu erhalten, ist das Stechen von Hand (Stichtorf). Vermittelst eines spatenartigen geraden, zuweilen auch dreischneidigen Stecheisens wird die durch vorhergegangene Entwässerung des Moores und Abräumen der obersten Pflanzendecke freigelegte Torfmasse reihenweise in prismatischen Stücken (Soden) von 43 : 12 : 12 cm Grösse abgetragen und die Soden, zuerst am Boden liegend, dann, zu Haufen aufgebaut oder in Schuppen, an der Luft getrocknet.

Wo das verschiedenartige Vorkommen des Torfes in demselben Moore, der Mangel faseriger Struktur und die ungleichmässige Vertheilung der Masse in demselben Stücke veranlassen würden, dass die Soden sich beim Trocknen ungleichmässig zusammenziehen und in Folge dessen reissen und zerbröckeln, erzielt man ein gleichmässigeres und

dichteres Produkt, indem man das Rohmaterial in unregelmässigen Stücken aussticht und dann in besonderen Gruben, event. unter Zusatz von Wasser, zu einem gleichmässigen Brei durcharbeitet, der dann den Streich- oder Modeltorf (auch Tret-, Back-, Brei- oder Hannovertorf) bildet. Eine derartige Arbeitsweise ist ganz unvermeidlich, wo eine Entwässerung des Moores nicht durchführbar ist und in Folge dessen der Torf als leicht flüssiger Schlamm mit Netzen, Schaufeln oder Baggern (Baggertorf) gefördert werden muss, wie es fast allgemein in Holland der Fall ist.

Der Umstand, dass der Handtorf, auch der durch Streichen hergestellte, stets nur geringe Dichte und damit zusammenhängende grosse Hygroskopicität und sehr ungleichmässige Struktur besitzt, daher einerseits in der Raumeinheit verhältnissmässig wenig Heizmaterial neben einem (20 bis 25 %) grossen und die Heizkraft beeinträchtigenden Wassergehalt darbietet, andererseits den ungünstigen Einflüssen beim Transport nicht immer den nöthigen Widerstand entgegensetzt, hat schon lange dazu geführt, durch Zerkleinerung und Mischung und darauf folgende Verdichtung der Torfmasse im Maschinenbetriebe zu einem gleichmässigeren Produkte zu gelangen. Der so dargestellte Maschinen- oder Kunsttorf ist im Vergleich zu Handtorf

1. nicht erheblich, unter Umständen gar nicht theurer, aber bei gleichem Rohmaterial durchschnittlich noch einmal so dicht, fest und schwer;

2. mit Hülfe gewöhnlicher Tagearbeiter, an Stelle der nicht immer zu beschaffenden geschulten Torfstecher herstellbar;

3. auch bei ungünstiger Witterung sicher zu trocknen;

4. aus jedem Rohmaterial in festen, transportfähigen Stücken herstellbar, besonders unter Vermeidung des bei der Stichtorfgewinnung stets eintretenden ausserordentlich grossen Verlustes an Rohmaterial in Form von Torfmull.

Die zur Erreichung dieses Zwecks in Anwendung befindlichen Maschinen erstreben die Verdichtung des Torfes:

I. auf nassem Wege, und zwar:

a) durch Schlämmen (Kontraktion). Nach dem 1824 von Challeton in Montanger eingeführten Verfahren wird der Rohtorf in einem System von mit Messern besetzten Walzen unter Wasserzufluss zerrissen und in einen dünnflüssigen Brei verwandelt. Dieser geht durch feine Siebe zur Beseitigung gröberer Fasern, lässt in Schlammständern die schweren mineralischen Verunreinigungen absitzen und scheidet sich schliesslich in Sickerbassins wieder von dem Wasser, das durch den porösen Boden abgesaugt wird. Der fest zusammengesetzte Torfbrei wird ausgestochen, in Ziegel geformt und in Schuppen getrocknet;

b) durch Aufbereitungs- oder Formmaschinen. Dieses jetzt am meisten verbreitete Verfahren verarbeitet den Rohtorf mit nur geringer oder ganz ohne Pressung und trocknet die fertigen Torfstücke. Man unterscheidet nach Preissig Torfaufbereitungs- oder Breitorfbereitungsmaschinen und Formmaschinen. Die der ersteren Art verwandeln, ähnlich der Streichtorfdarstellung, den Rohtorf nach gehöriger Zerkleinerung und Mischung unter Wasserzusatz in einen Brei, der auf Trockenplätzen ausgebreitet und nach Gewinnung der nöthigen Konsistenz durch Hand- oder Maschinenarbeit geformt wird. Konstruktionen

dieser Art werden von Cohen und Moritz, F. J. Müller, Mahlstedt, A. Ingermann, Brosowsky, Versmann, Mecke und Sander geliefert. Die Maschine der letztern Firma zeigen Fig. 1 bis 3 (D. 238. 199).

Der Gewinnungsapparat besteht aus einem eigenthümlichen Bagger, dessen Gestell ein langes Rechteck bildet; an den vier Ecken desselben befinden sich Wellen mit Kettenscheiben für die Baggerketten, an denen wiederum die Eimer befestigt sind. Diese haben eine erhebliche Breite, je nach der Moortiefe 1 bis 2 m, und sind an der Rückseite offen. Das Moor wird in vertikalen Schichten von unten nach oben abgeschnitten und fällt aus den Baggereimern durch die offene Hinterseite in den darunter liegenden Mischapparat *m*, sobald die Eimer von der Welle *a* nach der Welle *b* bewegt werden. Der Mischapparat *m*, dessen oben offener Theil innerhalb des Baggers liegt, besteht aus einem Troge, in dem sich zwei Schnecken mit Rechts- und Linksgewinde mit entgegengesetzter Drehungsrichtung bewegen. Diese mischen die Rohmasse, indem sie dieselbe gleichzeitig zunächst in den geschlossenen Theil des Troges schieben. Nachdem die Verarbeitung hier vollendet, gelangt der Torfbrei durch das Mundstück auf den Vertheilungsapparat. Dieser besteht aus zwei

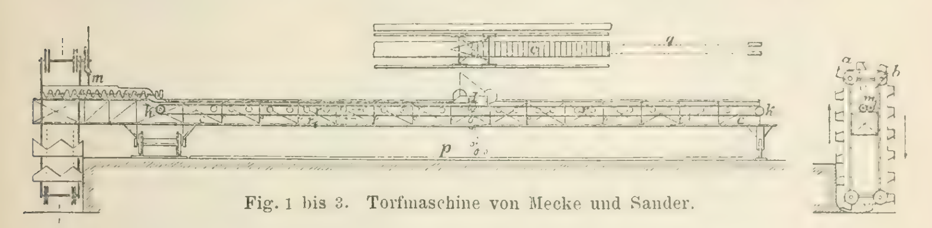


Fig. 1 bis 3. Torfmaschine von Mecke und Sander.

ca. 50 m langen Gelenkketten *g*, von denen je zwei gegenüberliegende Glieder durch 15 cm breite und 50 cm lange Bretter oder Blechstreifen verbunden sind, und dem Abstreichwagen *d*. Die Bretterkette ohne Ende *c* geht über das ganze darunterliegende Trockenfeld hinweg und läuft über zwei achteckige Kettenscheiben *k*; zwischen diesen wird sie durch eine grosse Zahl von Rollen *r* und r_1 unterstützt, um namentlich den oberen belasteten Theil möglichst in einer Ebene zu erhalten. Der Abstreicher *d* besteht der Hauptsache nach aus einer keilförmigen Spitze, einem Schneepfluge ähnlich, welcher von einem Wagen getragen wird. Dem Wagen dienen die oberen Gurtungen des Trägers als Geleise. Der ununterbrochen austretende Torfstrang wird von der 50 cm breiten Bretterkette nach der Richtung zum Trockenfelde fortgezogen; diesem wird der Abstreichwagen entgegengeschoben, wodurch, da der Keil scharf über die Bretterkette hinwegstreicht, der Torf zu beiden Seiten der Kette auf das Trockenfeld gestreckt wird. Wird der Abstreichwagen fortgesetzt mit gleichbleibender Geschwindigkeit über die ganze Länge des Trägers hin- und herbewegt, so legt sich auf dem Trockenfelde ein Streifen Torf neben den andern, da die ganze Maschine ebenfalls ununterbrochen gleichmässig fortschreitet, wodurch eine zusammenhängende Torfschicht *p* entsteht, welche von Hand in Stücke von gewünschter Grösse zerlegt wird.

Die Formmaschinen zerkleinern und mischen den naturfeuchten Rohtorf in einem stehenden oder liegenden Cylinder mit Hülfe schrauben-

artige Messerreihen tragender Wellen und drücken ihn durch ein Mundstück in Form eines gleichartigen Stranges heraus, der dann von einem Schneideapparate in prismatische Stücke zerlegt wird. Die älteste Maschine dieser Art stammt von Herbert in Rheims (vor 1855), eine zweckmässigere Form von Weber und Gysser aus 1860. Die Aufgabe, jeden beliebigen Rohtorf direkt, wie er ihr aufgegeben wird, in beliebig grossen Massen in einem Durchgange vollständig zu einer zusammenhängenden Masse gestaltet und in endlosen, glatten Strängen beliebigen Querschnittes auszupressen und dabei ökonomisch vortheilhaft zu arbeiten, löste zuerst im Jahre 1860 die Torfmaschine der Firma C. Schlickeysen, deren

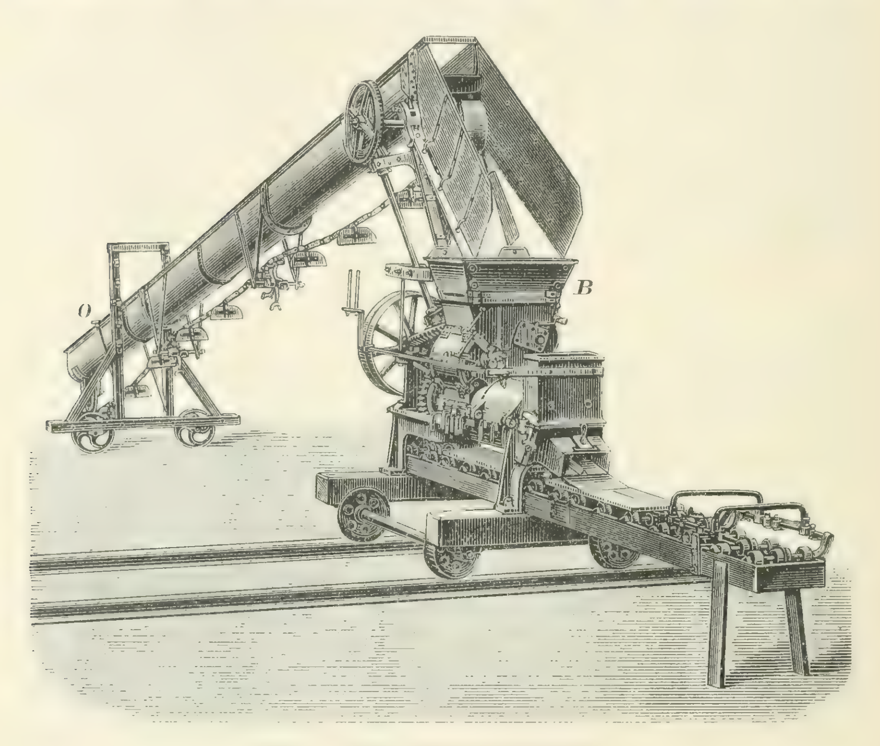


Fig. 4. Torfmaschine von Schlickeysen.

neueste Form Fig. 4 in der Ansicht und Fig. 5 im Querschnitt durch den Fülltrichter versinnlichen. Bei derselben wird das der Lagerstätte im Moore entnommene Material mit Spaten direkt auf das untere Ende des Elevators *O* aufgegeben, von diesem selbstthätig in den Fülltrichter *B* befördert und so der sofortigen Verarbeitung zugeführt. Zu diesem Zwecke ist auf der Riemenscheibenwelle *A*, die per Minute 180 bis 200 Touren macht, in der ganzen Länge des Trichters *B*, parallel der Messerwelle *C*, eine sehr starke eiserne Walze *D* mit schmalen Reisszacken *E* aufgekeilt, von denen immer zwei hinter einander stehende zwischen zwei der sechs Stahlmesser *F*, im Cylinder *B'* unter dem Trichter *B* sich drehend, durchschlagen. Ferner liegt im Trichter, mit beiden obigen Wellen parallel, die Welle *G*, auf welcher sechs eiserne Daumen *H* und ausserhalb desselben der Gewichtshebel *J*

befestigt sind, dessen Gewicht so aufliegt, dass er die Welle mit den Daumen in solcher Lage erhält, dass letztere, ohne die Walze zu streifen, bis dicht an dieselbe reichen, so dass die Zacken *E*, nachdem sie zwischen den Messern *F* durchgeschlagen haben, nun auch noch zwischen den genau dahinter liegenden Daumen durchschlagen. Alle in den Trichter *B* geworfene Masse, zum grössten Theil aus zusammenhängenden, grossen, weichen Torfstücken, vermischt mit morschen Holzwurzeln, bestehend, wird also von den Zacken *E* gegriffen, und mit einer Geschwindigkeit von ca. 3 bis 4 m per Sekunde theils den darunter liegenden Messern *F* zugeschleudert, theils mit herumgerissen bis zu den Daumen *H*, an denen dann alles zerrissen, von den Zacken abgestreift und ebenfalls den Messern *F* zugeführt wird, die das Ganze der Pressform zuschieben. Die sämmtlichen Stahlmesser *F* im unteren Cylinder, deren Schneiden genau plan gedreht sind, gehen wieder an den Stahlstäben *J* vorbei, so dass fast alle Wurzeln und Fasern, welche sich um dieselben wickeln, möglichst abgeschnitten, abgestreift und mit zum Ausfluss gepresst werden. Droht durch Ueberschüttung des Trichters eine Stopfung im Cylinder *B′*, so werden durch den alsdann stärkeren Druck des Torfes gegen die Daumen *H* diese mit dem Gewichtshebel *J* in die punktirte Lage gehoben, streifen dann den Torf nicht mehr von den Zacken *E* ab, welche dadurch nur wenig neuen Torf greifen und nach unten befördern, so dass die Messer *F* sich dann in wenigen Sekunden wieder frei arbeiten und der Druck gegen die Daumen aufhört; diese fallen in die vorige Lage zurück und die normale Produktion ist in wenigen Sekunden selbstthätig wieder hergestellt. Durch Verschiebung des Gewichtes *J* kann man die Regulirung des Ganges der Maschine ganz nach der Beschaffenheit des Torfes und vorhandenen Dampfkraft einrichten. Die Klappen *K*, *K′*, *K″* gestatten jederzeit Zugang in das Innere der Maschine. — Dieser ganze Mechanismus ist so solid und kräftig gebaut, dass selbst in Verwesung begriffene Holzstücke davon zertrümmert und verarbeitet werden; Steine, Eisen und dicke harte Holzstücke dürfen dagegen nicht hinein kommen. Um die grossen Quantitäten weicher Masse von der Maschine abführen zu können, ist am Ausfluss ein breites Mundstück mit innerer Schuppenbewässerung angebracht, welches die Masse nach Belieben in 1 bis 4 Strängen *L* auspresst, die sich auf die von hinten unter die Maschine geschobenen Bretter *M* legen und diese selbstthätig vorschieben; die vor der Maschine stehende Schneidebank ist so eingerichtet, dass sie stets den Belag eines

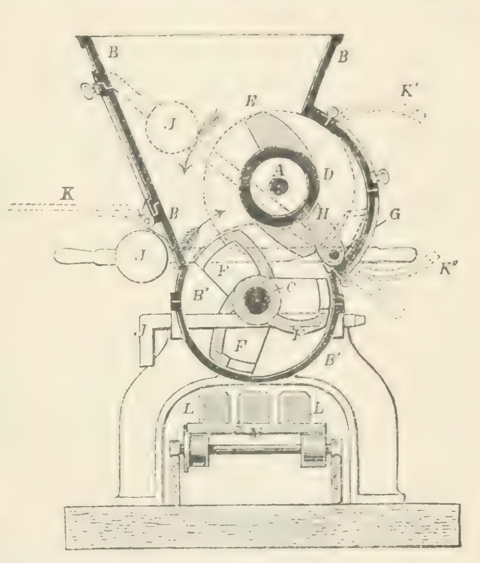


Fig. 5.
Querschnitt der Torfmaschine von Schlickeysen.

Brettes auf einmal in gleich lange saubere Stücke zertrennt, so dass dann ein Mann allein je ein Brett ablegen kann. Zum Wegschaffen dienen schmiedeiserne Etagenwagen, die zwanzig solcher Bretter mit einem Gesammtgewicht von 1000 kg fassen. Andere, theils abgeänderte, theils verbesserte Formen solcher Maschinen bauen G. W. Gewert, A. Busch, Gebr. Stützke, Schlüter & Co., R. Dolberg, H. Paucksch, Henry Clayton Son & Howlett.

Den geformten Torf lässt man dann entweder im Freien oder in Schuppen lufttrocken werden; bei letzterer Methode trocknet das Produkt schneller und gleichmässiger, wird dichter und härter und giebt weniger Abfall. Vielfach wird auch künstlich in Darröfen getrocknet, was aber das Produkt wesentlich vertheuert. Ausserdem nimmt bei erhöhter Temperatur getrockneter Torf bald wieder einen gewissen Theil der Feuchtigkeit auf, so dass eine Darrung unmittelbar vor dem Verbrauch sich nur empfiehlt, wo es auf Erreichung einer hohen Temperatur ankommt oder Verkohlung des Torfes beabsichtigt ist.

Die von Eichhorn herrührende Methode, durch eine in liegendem Cylinder rotirende Schnecke von ca. 20 Windungen den Torf in Kugeln von 10 bis 14 cm Durchmesser zu verwandeln und dann in geheizten Räumen zu trocknen, hat trotz der grossen Vortheile, die die Verwendung dieses Kugeltorfs zu bieten scheint, keine dauernden Erfolge erzielt, was hauptsächlich auf die Höhe der Herstellungskosten zurückzuführen sein dürfte.

II. Durch die Trockenpressmethode. Dieselbe wurde von Gwynne in England erfunden und daselbst 1853 patentirt, 1856 von Exter im Haspelmoor bei Augsburg eingeführt, ist jedoch bis jetzt für Torf nur wenig in Gebrauch, trotzdem sie für die Fabrikation der Braunkohlenbrikets von grosser Bedeutung ist. Gwynne, der nach diesem Verfahren zuerst eigentlichen Presstorf (solidified peat) im Grossen erzielte, unterwirft den Rohtorf in einer Centrifugalmaschine

Verschiedenheiten des Maschinentorfs gegenüber dem Stichtorf.

Beschaffenheit des verarbeiteten Rohtorfes	Gewinnungsmethode	Relative Tourenzahl der Messerwelle	Grösse der frisch geformten Soden	Gewicht der frisch geformten Soden	Gew.-Zunahme gegen Stichtorf	Differenz der Maschinentorfe	Spec. Gewicht i. lufttrocknen Zustande	Verdichtungseffekt i. lufttrocknen Zustande
Brauner Wiesentorf mit zahlreich beigemengten, halbvermoderten Holz-, Schilf- und Wurzelfasern	Stichtorf	—	25:7:4 cm	508,0 g	0	—	0,70	—
	Maschinenformtorf	c. 15	desgl.	759,0 g	50%	10%	1,12	1,60
	Maschinenformtorf	c. 75	desgl.	810,0 g	60%		1,30	1,70
Schwarzer Modertorf mit beigemengten Schilfresten u. einzelnen noch nicht vermoderten Wurzelfasern	Stichtorf	—	15:4:4 cm	237,60 g	0	—	0,88	—
	Maschinenformtorf	c. 15	desgl.	298,70 g	26%	14%	1,00	1,14
	Maschinenformtorf	c. 75	desgl.	334,40 g	40%		1,24	1,41

einer vorläufigen Trocknung, mahlt ihn darauf fein und verdichtet ihn schliesslich in dampferhitzten Pressen. Exter's und einige neuere Verfahren weichen in Einzelheiten davon ab.

Die Verschiedenheiten des aus dem gleichen Rohmaterial gewonnenen Maschinentorfs gegenüber dem Stichtorf, zeigt die vorstehende Tabelle von Hausding auf S. 16.

Um ein von aller Feuchtigkeit befreites und daher ausgiebigeres Brennmaterial zu erhalten, unterwirft man für viele Zwecke den Torf vor der Benutzung einem Trocken- oder Darrprozess. Dazu dienen entweder gemauerte Räume mit unmittelbarer Heizung oder solche, die durch eine äussere Feuerung oder zugeführte erwärmte Luft geheizt

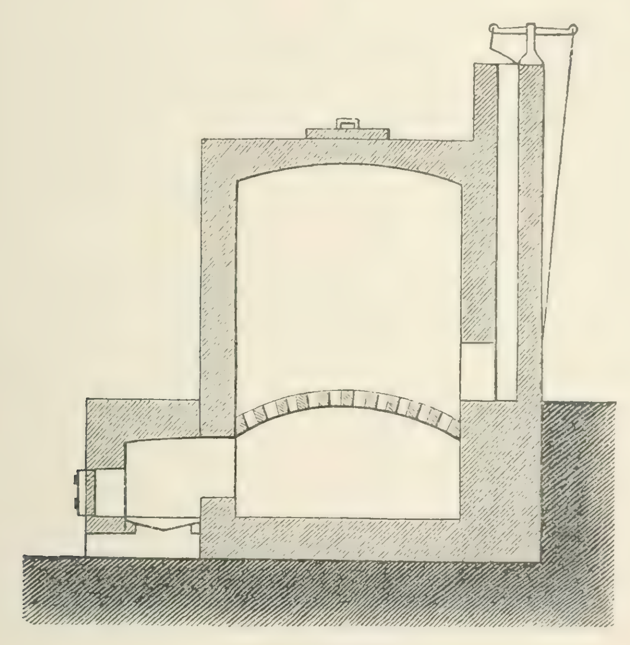


Fig. 6. Torfdarrofen.

werden. Ein Beispiel erster Art bildet der Torfdarrofen von Lippitzbach in Kärnthen, der auch zu Neustadt am Rübenberg in Benutzung ist, Fig. 6, nach Dürre. (Allgemeine Hüttenkunde. Leipzig 1877. S. 133.) Eine von aussen zugängliche Rostfeuerung dient hier zur Erzeugung der Wärme und steht in Verbindung mit dem überwölbten Untertheil des Ofens, einer Art Flammenkammer, aus der zahlreiche Oeffnungen im darüber gespannten Ofengewölbe zum eigentlichen Darrraum führen. Die Trockengase und sich entwickelnden Dämpfe werden durch einen Fuchs am Boden des Ofens und die mit Regulirvorrichtung versehene Esse abgeführt.

Bei anderen Oefen treibt man die von einer Feuerung kommenden Verbrennungsgase mittelst eines Ventilators unter der gewölbten Decke der Trockenkammer ein und zieht die verbrauchte mit Feuchtigkeit beladene Luft am Boden durch, mit Kaminen in Verbindung stehende

Füchse ab. Vielfach wird die Abhitze von anderen Feuerungen zum Darren gebraucht.

Zur Umwandlung in ein, besonders für metallurgische Zwecke geeignetes Heizmittel von höherem Kohlenstoffgehalt wird der Torf vielfach durch Erhitzung über 350° bei beschränktem oder gehindertem Luftzutritt in Torfkohle übergeführt. Das geschieht entweder mittelst direkter Wärme in Meilern, Haufen und Oefen (Meileröfen) oder mittelst strahlender oder leitender Wärme in Retorten. Ueber die dafür in Anwendung befindlichen Verfahren und Apparate vergl. Hausding, Industrielle Torfgewinnung und Torfverwerthung S. 247 ff.

Verwendung. Plinius erzählt in seiner „Naturgeschichte“ **16**, 1 von dem germanischen Stamme der Chaucen, dass sie Netze aus Binsen und Schilf zum Fischfange flechten und Schlamm mit den Händen formen, um ihn am Winde mehr als an der Sonne zu trocknen. Diese Erde brennen sie, um ihre Speisen zu kochen und ihre von Kälte starrenden Körper zu erwärmen. (Hausding a. a. O. S. 12.)

Seitdem hat der Torf in den Gegenden seines Vorkommens in erster Linie zum Hausbrande gedient, aber stets den Mitbewerb des Holzes, später auch der Braun- und Steinkohlen aushalten müssen. Vielfach dient er auch zur Heizung industrieller Feuerungen, für Dampfkessel, Salinen, Thonwaaren- und Glasfabriken und Eisenhüttenwerke; für letztere Verwendung empfiehlt er sich besonders durch seine Freiheit von Schwefelgehalt; selbst für Lokomotivheizungen wird dieses Brennmaterial in Bayern, Württemberg und Oldenburg seit Jahrzehnten mit Nutzen verwendet.

Als Torfstreu wird die moosige, noch wenig vertorfte Schicht von Pflanzenresten der Hochmoore, nachdem sie zerrissen und zerkleinert worden, in neuerer Zeit in den Handel gebracht und ist in grösseren Städten und stroharmen Gegenden sowohl, als auch in der Landwirthschaft wegen ihrer stark absorbirenden Eigenschaften für Streu-, Dünge- und Desinfektionszwecke verbreitet; auch findet dieses faserige Material als Konservirungsmittel für Fische, frisches Obst, Eier etc., als Isolirmittel, als Packmaterial, zur Herstellung poröser Ziegelsteine, auch von Pappe, Papier und Gespinnstfasern Anwendung.

Literatur. Wiegmann, Ueber die Entstehung, Bildung und das Wesen des Torfes. Preisschrift (Braunschweig 1837). — F. Senft, Humus-, Marsch-, Torf- und Limonitbildungen (Leipzig 1862). — Nöggerath, Der Torf. Sammlung gemeinverständl. wissenschaftl. Vorträge. Heft 230 (Berlin 1875). — A. Hausding, Industrielle Torfgewinnung und Torfverwerthung (Berlin 1876). — Derselbe, Die Torfwirthschaft Süddeutschlands und Oesterreichs (Berlin 1878). — E. und K. Birnbaum, Die Torfindustrie und die Moorkultur (Braunschweig 1880). — H. Stiemer, Der Torf und dessen Massenproduktion (Halle 1883). — J. J. Früh, Ueber Torf und Dopplert (Zürich 1883). — C. Schlickeysen, Zur Geschichte der Torfmaschinen. D. **237**. 116. — E. Preissig, Die Presskohlenindustrie (Freiberg i. S. 1887). — L. Pribyl, Die Bedeutung des Torfes in landwirthschaftlicher, hygienischer und volkswirthschaftlicher Hinsicht (Wien 1891).

Braunkohlen.

Als Braunkohle bezeichnet man die fossilen Anhäufungen verkohlter Pflanzenreste in der Tertiärformation und zwar besonders in der mittleren Abtheilung derselben, dem Miocän, welches die grössten Kohlenlager enthält, während die älteren, eocänen und noch mehr die jüngeren, pliocänen Tertiärschichten daran verhältnissmässig viel ärmer sind.

Geschichtliches und Entstehung. Die erste richtige Erkenntniss des Ursprungs der Braunkohlen verdanken wir, nach Zincken (Physiographie der Braunkohle), dem Valerius Cordus, einem Deutschen von Geburt, der 1544 in Rom starb. Nach diesem lenkte Balthasar Klein in Deutschland die Aufmerksamkeit auf die Entstehung der Stein- und Braunkohlen aus Holz; derselbe übersandte dem A. Matthiolus (Matthioli epist. edit. Bauhin. 1592. 3. S. 142) einen Abdruck, welcher nach seiner Meinung auf einer Seite in Stein (in armeniacum lapidem) übergegangen sei, auf der anderen aber aufsitzende Kohle zeige. Der Empfänger war sehr erfreut, und da in jener Zeit ein grosser versteinerter Baum, dessen Rinde noch Spuren des Holzes zeigte, in einem Stollen des Joachimsthaler Bergwerks gefunden worden war, so versicherte er, es sei ihm nun vollkommen klar, dass Stein in Kohle, wie Holz in Stein übergingen, je nachdem sie mit Kohlen- oder Steinsaft, welche in der Natur vorhanden seien, in Berührung kämen. In späteren Zeiten wurden neben richtigen Anschauungen über die Entstehung der Kohle auch ganz seltsame Theorien aufgestellt. So sollte ein „Steinmännchen", ein „Geist" oder ein „wirklicher Same" (aura seminalis) als Ursache ihrer Bildung zu betrachten sein; der letztere gelangte der Annahme nach durch das Wasser in die Erde und erzeugte dort die verschiedenen „Kräuterfiguren" und Kohle. Erst im Anfange des vorigen Jahrhunderts machte der Schweizer J. J. Scheuchzer allen diesen irrigen Vorstellungen durch seine Schriften (Herbarium diluvianum etc.) ein Ende, in denen er die Anschauung begründete, dass die Braunkohlen durch Umbildung früherer Pflanzenanhäufungen entstanden seien. Dieselbe ist seitdem durch die Untersuchungen einer Reihe von Forschern im einzelnen bestätigt und so zur allgemein herrschenden geworden.

Die Art und Weise, wie diese Pflanzenhäufungen zu Stande kamen und durch die langsam vor sich gehende Zersetzung unter gehindertem Luftzutritt zu Braunkohlenflötzen sich umbildeten, dürfte eine sehr mannigfaltige und in verschiedenen Fällen wechselnde gewesen sein.

Zincken theilt die Braunkohlen ein:

I. Nach ihrem Entstehungs- und Ablagerungsmodus, und zwar als Ablagerungen von Pflanzen auf ihrer Entstehungsstätte, hervorgegangen aus untergegangenen Wäldern und Torfmooren;

als Ablagerungen von Pflanzentheilen auf fremder Lagerstätte. Die Materialien gelangten dahin entweder in der Form frischer Pflanzentheile, die dann nach und nach im Wasser faulten, oder als vermoderte Pflanzenreste. Die Masse dieses vegetabilischen Detritus überwog bei weitem die der als solche mitgerissenen Bäume;

als Ablagerungen von älteren und neueren Pflanzentheilen. Diese waren entweder nach einander an Ort und Stelle gewachsen, wodurch die Flötze ent-

standen, die aus umgebrochenen Wäldern hervorgegangen sind, zwischen deren Stämmen eine Torfvegetation sich entwickelte, oder die älteren waren an Ort und Stelle entstanden, die jüngeren herbeigeschwemmt, oder zwischen und über herbeigeschwemmten älteren die jüngeren gewachsen.

II. Nach den Ablagerungsorten, nämlich in süssem Wasser (fluviatile Bildungen; Ablagerungen in Binnenseen, Sümpfen und Mooren; fluvio-lacustere Ablagerungen);

meerische (pelagische und subpelagische) und Strand- (litorale, Aestuarien-) Bildungen;

brakische Bildungen, Mischungen von Süsswasser- und Meeresbildungen (fluvio-marine).

III. Nach der Ablagerungszeit. Die Anhäufung der Braunkohlen erfolgte in den meisten Fällen während sehr langer Zeitabschnitte, in denen entweder eine ruhige und ununterbrochene Ablagerung sich vollzog, so dass nur ein Kohlenflötz entstand, oder die Absetzung wurde durch Ueberschwemmung, durch Herbeiführung von Sand-, Thon- etc. Massen gestört, woraus zwei oder mehr Flötze hervorgingen. Dabei konnte während des langen Zeitraumes eine Aenderung der geologischen und klimatischen Verhältnisse eintreten, somit auch der ganze Charakter der Vegetation ein anderer werden. So beurkunden z. B. bei den Braunkohlen im nordwestlichen Theile von Böhmen die Pflanzenreste der unteren Schichten ein tropisches und subtropisches Klima, während die oberen Schichten auf der jetzigen Flora sich nähernde Pflanzentypen deuten.

Ueber die Flora der Braunkohlenschichten belehrt uns Credner (Elemente der Geologie, S. 682) an der Hand der in den norddeutschen Lagern vorkommenden Pflanzenarten: Das Material der Braunkohlen ist namentlich von den Hölzern von Coniferen, und zwar vorzüglich Cupressineen geliefert worden. So besteht die Hauptmasse fast aller in der Umgebung des Harzes vorkommenden Braunkohlenflötze aus Stämmen von Taxoxylum, derer Schlesiens aus Cupressinoxylum und Taxoxylum, derer des Leipziger Kreises aus Cupressoxylon Protolarix, Sequoia Couttsiae, neben dieser aber auch aus Palmacites Daemonorhops und einer Betula. Während demnach manche Braunkohlenflötze vorwiegend aus Coniferenhölzern bestehen, sind andere lagenweise von Wasserpflanzen (Salvinia, Trapa) oder von Laubhölzern zusammengesetzt. Auch die Thone, Sandsteine, Schieferthone, welche jene zu begleiten pflegen, beherbergen lokal zahlreiche Reste, und zwar vorzugsweise Blätter von Laubhölzern. Unter ihnen sind folgende Geschlechter die häufigsten: Quercus Laurus, Cinnamomum, Magnolia, Dryandroides, Ficus, Sassafras, Alnus, Acer, Juglans und Betula. Zu ihnen gesellen sich in verschiedenen Sabal- und Flabellaria-Arten eine Anzahl Fächerpalmen und in Phoenicites Cocuspalmen. Besonders charakteristisch ist für die Flora der norddeutschen Braunkohle das Zusammenvorkommen von Coniferen, immergrünen Laubbäumen, Fächer- und Cocuspalmen; sie besass ungefähr den Habitus der Vegetation Floridas und Louisianas, jedoch sind Anklänge an den indisch-australischen Charakter der Floren früherer Zeiten nicht zu verkennen.

Fundstätten und Geschichte. Braunkohlen finden sich fast in allen Ländern der Erde, Hauptstätten der Gewinnung und Verarbeitung aber haben wir in der grossen mitteleuropäischen Tiefebene zu suchen, in welcher Braunkohlenlagerstätten besonders auf der riesigen Fläche reichlich vorhanden sind, die von den Küsten der Ost- und Nordsee bis zum Südabhange des sächsich-böhmischen Erzgebirges und vom Harz bis über die Grenzen Polens ins russische Reich sich hinein erstrekt. Hier liegt als wichtigstes das sächsisch-thüringische Becken, das von Meuselwitz in Sachsen über Zeitz, Weissenfels, Halle bis Stassfurt und Helmstedt reicht und seit Jahrhunderten bekannt und bearbeitet ist. Nach M. Vollert erfolgte die erste Aufschliessung von Braunkohle auf deutschem Gebiet im jetzigen Oberbergamtsbezirk Halle a. S. und stand im innigsten Zusammenhange mit dem Betriebe der Steinkohlengruben von Wettin und Löbejün. Wenn auch die Steinkohle im Wettiner Bezirk schon 1466 bekannt geworden und 1583 der erste Versuch zu ihrer regelrechten Gewinnung gemacht war, gelangte der Bergbau in dieser Gegend erst zu höherer Entfaltung, nachdem 1680 das Erzstift Magdeburg, in dessen Gebiet die vorhandenen Betriebe gelegen waren, in den Besitz des Kurfürsten Friedrich Wilhelm übergegangen war. Derselbe schloss 1688 mit dem Obristen von Pfuel einen Vertrag über Benutzung aller in Magdeburgischer und Halberstädter Hoheit, auch derselben inkorporirten Grafschaften Mansfeld und Regenstein, und zwar in Mansfeld ausser den sächsischen Berggrenzen belegenen

Erz- und Steinkohlenbergwerke. Pfuel überliess die Rechte aus diesem Vertrage an den Freiherrn von Knyphausen, der 1691 von dem Pfuel'schen Bergwerkseigenthum Besitz ergriff, zu dem auch das „Steinkohlenbergwerk“ bei Langenbogen gehörte. Da die Grundlage eines bergbaulichen Betriebes an dieser Stelle nur das Vorkommen von Braunkohle gebildet haben kann, welche in den älteren Urkunden allgemein noch als Steinkohle bezeichnet wird, ist dieses Langenbogener Bergwerk die älteste deutsche Braunkohlengrube, von welcher wir geschichtliche Mittheilungen besitzen. Erst um 1740 begann man einen Unterschied zwischen Braun- und Steinkohlen zu machen, während bis dahin die letztere Bezeichnung für alle brennbaren Fossilien gegolten hatte, doch konnte der vielfach durch Privilegien geschützte Braunkohlenbau sich trotzdem bis weit in dieses Jahrhundert hinein nicht zu grosser Bedeutung entwickeln, begann vielmehr erst seit Anfang der vierziger Jahre einen wesentlichen Einfluss auf die industrielle Entwickelung der Provinz Sachsen auszuüben.

In diese Zeit fallen auch die Anfänge eines geregelten Bergbaubetriebes in der Mark Brandenburg. (Vergl. E. Zache, Der märkische Bergbau. Prometheus 2. 329.) Allerdings war das Vorkommen von Braunkohlen unter dem Sande und Lehme der Mark schon früher von einigen Orten bekannt geworden, wozu vor allem die Erdarbeiten behufs Gewinnung der Alaunerde geführt hatten. Grössere Alaunwerke waren schon im 16. Jahrhundert in der Mark in Betrieb gewesen, das berühmteste in Freienwalde a. O., und da an vielen Orten die Braunkohle mit der Alaunerde innig verflötzt ist, so war man früher schon auf jene gestossen. Doch dachte man zu jener Zeit an keine Ausbeutung, weil bei dem genügenden Vorrath von Holz ein Bedürfniss nach einem neuen Brennmaterial durchaus nicht hervortrat. Die ersten erfolgreichen Versuche behufs Förderung märkischer Braunkohle wurden 1840 durch Major von Rappard gemacht, dem es gelang, den Bergbau in der Gegend von Fürstenwalde und Frankfurt a. O. sicher zu stellen. In den letzten beiden Jahrzehnten hat dann auch in der Mark die Braunkohlenförderung einen grossartigen Aufschwung genommen.

In engem Zusammenhange mit dem Braunkohlenbau auf heute preussischem Gebiete steht derjenige in den Grenzen der königlich sächsischen und herzoglich sachsen-altenburgischen Länder, über dessen erste Anfänge geschichtliche Daten nicht vorliegen.

Ueberhaupt der älteste Braunkohlenbetrieb dürfte auf böhmischem Boden (Ch. Lallemand, Les Lignites dans le nord de la Bohême. A. Min. (7) **19.** 350 ff.) stattgefunden haben. Daselbst verlieh Abt Balthasar von Osseg 1556 und 1571 die ersten Konzessionen für Braunkohle an einige Einwohner von Komotau, die dort eine Alaunfabrik errichtet hatten. 1613 ertheilte Kaiser Matthias an den Brüxer Bürger Hans Weidlich ein fünfzehnjähriges Privileg, um „Steinkohle“ aus kaiserlichem Lande und solchem des böhmischen Parlaments in der Umgebung von Brüx zu fördern. Der dreissigjährige Krieg jedoch zerstörte alle bis dahin gemachten Anfänge und erst um die Mitte des 18. Jahrhunderts wurde die Arbeit von neuem aufgenommen, wo aus dem Jahre 1740 von einer Kohlenförderung durch Tagebau bei Arbesau und Hottowitz nördlich von Aussig berichtet wird. Damals betrachtete man die Braunkohle als ein Brennmaterial von nur untergeordnetem Werthe, und daher kam es lange nicht zu einem geordneten Betriebe, vielmehr grub man viele Jahre hindurch nur die Schichten, wo sie zu Tage traten, oberflächlich ab. Im Anfange dieses Jahrhunderts folgen Unternehmungen des Grafen Nostiz in Türmitz, sowie, etwa gleichzeitig, des Grafen Wolkenstein in Liebisch, westlich von Komotau, während auch die Gemeinde von Dux die Ausbeutung in Angriff nahm. 1830 wurde die Lagerstätte von Salesl auf dem rechten Ufer der Elbe eröffnet. Das böhmische Braunkohlenbecken nimmt heute unter den österreichischen Lagerstätten mineralischer Brennmaterialien den ersten Platz ein und liefert allein fast die Hälfte der gesammten Förderung daran. Seine mächtigen Schichten erfüllen fast ununterbrochen das ganze Thal zwischen dem Südfusse des Erzgebirges und dem Mittelgebirge und verzweigen sich gegen S. in einzelne gegen das Hauptthal sich öffnende Seitenthäler des letztgenannten Gebirgszuges mit einzelnen zerstreuten Vorkommen auf den Abhängen des Erzgebirges oder inmitten der Felsen des Mittelgebirges. Die Länge dieses Gebietes von Böhmisch-Kamnitz bis Eger überschreitet 150 km, die Breite beträgt durchschnittlich 8 km, erreicht aber auch oft das Doppelte; die Mächtigkeit der Schichten bewegt sich oft zwischen 10 und 18, steigt an einzelnen Stellen aber bis zu 38 m. Man unterscheidet von W. nach O. drei Hauptbecken: 1. Das von Elbogen, welches

wieder in die kleineren Becken von Eger im W. und von Falkenau-Karlsbad im O. zerfällt. 2. Das von Saatz-Teplitz, von der Eger nach N. gerichtet und im Thale der Biela von Brüx bis Aussig reichend, bestehend aus dem Becken von Saatz im W. und dem von Bilin im O. 3. Das Hauptbecken von Salesl-Bninove oder von Leitmeritz, das vorige auf dem rechten Elbufer fortsetzend, mit Ausläufern in Freudenhain, Böhmisch-Kamnitz und bis zu den Bergen der Lausitz in Zittau, Lusdorf und Weigsdorf. Von diesen drei Hauptbecken ist das zweite an Ausdehnung und Ergiebigkeit bei weitem das wichtigste.

Ausserdem finden wir Braunkohlenlager: in Deutschland in Niederhessen (mit Meissner, Habichtswald etc.), an der Rhön (Kaltennordheim, Bischofsheim), in der Wetterau, Oberhessen und dem Westerwalde, am Niederrhein vom Siebengebirge bis in die Gegend von Aachen und Düsseldorf, in der bayerischen Oberpfalz, in Oberschlesien, Preussen und Posen. Doch liefern die Provinzen Sachsen und Brandenburg zusammen drei Viertel der deutschen Gesammtförderung, welche aus einem Vorrath schöpft, der nach Nasse (Die Kohlenvorräthe der europäischen Staaten, insbesondere Deutschlands. Berlin 1893) auf noch insgesammt 5 Milliarden Tonnen Braunkohle zu schätzen ist und voraussichtlich den Bedarf der nächsten 2½ Jahrhunderte zu decken vermag. In Oesterreich ist nächst dem böhmischen das ungarische Becken von grosser Ausdehnung, dessen Ausläufer durch Süd- und Mittel-Steiermark bis nach Kärnthen hinein sich erstrecken, während es mit den isolirten kleinen Becken von Leoben, Judenburg, Wachein und Häring bis in die Alpen hinein ragt. Die Molasse, aus der die Schweizer Vorberge bestehen, ist gleichfalls braunkohlenhaltig. Dalmatien hat Lager am Monte Promina, Italien in Toscana (Monte Bamboli) und in Sinigagla, Frankreich an vielen Stellen, besonders in der Auvergne und an der Rhônemündung mit einer durchschnittlichen Jahresförderung von ca. 500 000 Tonnen. In Dänemark finden sich Vorkommen auf Jütland und auf den Inseln, auch reichlicher (unter dem Namen „Surturbrand") auf Island, in Griechenland sowohl in Attica, als auch auf Euböa, während das an Steinkohlen so reiche England nur in dem kleinen Becken von Bovey und den südwestlichen Landschaften, sowie in den basaltischen Parthien Ostirlands (Riesendamm) und auf den westschottischen Inseln (Mull) Braunkohle führt, von der es z. B. im Jahre 1890 nicht mehr als 2630 Tonnen gewann. Spaniens Fundstätten liegen in Galicien, Asturien, Castilien und den Tiefebenen des Ostens. Gewisse Mengen an Braunkohle enthalten auch Russland (in den Gouvernements Petrikau und Kiew, in Turkestan und dem Gebiete von Semipalatinsk mit einer Produktion von 118 000 Tonnen im Jahre 1890), Holland, Belgien und Portugal.

Reiche Braunkohlenvorräthe hat Amerika aufzuweisen, besonders an vielen Punkten der Vereinigten Staaten, wo in erster Linie die Lagerstätten im östlichen Theile von Texas (O. Lerch, B. H. Z. 1891. 267) am oberen Missouri als von ungeheurer Ausdehnung geschildert werden, auch in Vancouver sich welche befinden; ferner auf den mittelamerikanischen Inseln, dem Festlande von Central-Amerika, in Brasilien und Chile.

Von Vorkommen in Asien kennt man solche im russischen Gebiete, sowie in Vorder- und Hinter-Indien, auf Ceylon, den Sunda-Inseln, Philippinen, in China und Japan, wovon das letztgenannte Land in 16 Distrikten Braunkohlen enthält.

In Afrika ergaben die Forschungen bisher am Cap, auf Madagaskar, am Zambesifluss, an der Nordküste des Kontinents und auf Madeira das Vorhandensein tertiärer Kohlenablagerungen.

Eigenschaften. Die Braunkohle bildet zum Theile unregelmässig linsenförmige Einlagerungen, die sich nach kurzem Anhalten allseitig auskeilen, theils weit fortsetzende Flötze, welche oft sehr bedeutende — am Meissner über 30, bei Magdeburg 20, bei Zeitz etwa 14 und bei Muskau gegen 30, sehr gewöhnlich aber 2 bis 6 m — Mächtigkeit erreichen, ohne sich jedoch gleich zu bleiben, vielmehr sind Anschwellungen und Verdrückungen häufige Erscheinungen. Nicht selten kommen mehrere Flötze über einander vor, so bei Riestedt 5, bei Muskau 6, in der Mark 7 etc.

Die physikalischen wie chemischen Eigenschaften wechseln innerhalb weiter Grenzen, gehen jedoch in einer stetigen Reihe von Abweichungen in einander über, von Sorten, die noch vollkommen ihre Holznatur bewahrt haben, Stämme, Zweige, Blätter etc. aufs deutlichste erkennen lassen und die man auch sägen, spalten und hobeln kann, bis zu Sorten, bei denen die ehemalige Struktur und

jede Spur organischen Ursprunges vollständig verloren gegangen ist. Als wichtigste Arten unterscheidet man nach äusseren Eigenschaften:

Lignit, holzige oder faserige Braunkohle, gelb bis dunkelbraun, mit holzartigem Bruche, oft in Stücken, worin holzartige Theile neben erdigen und selbst pech- bis glanzkohleartigen vorkommen.

Gemeine Braunkohle, derbe, mehr oder weniger dichte Massen, zum Theile mit Spuren von Holzstruktur, dichtem bis erdigem Bruche und hellbrauner bis schwarzbrauner Farbe.

Erdige Braunkohle, erdig, mehr oder weniger zerreiblich, gelblich, hellbraun bis dunkelbraun oder braunroth, mit mattem Bruche, ohne alle organische Struktur und ganz amorph. Als Varietäten derselben gelten: Schweelkohle (Wachskohle, Pyropissit)[1]) in der Provinz Sachsen, die wegen ihres Bitumenreichthums zur Photogen- und Paraffinfabrikation dient; Schmierkohle, wird zusammen mit „trockener“ Braunkohle auf Kohlensteine verarbeitet; Aschengrund vom Niederrhein, dient nach der Veraschung als Düngemittel; Kölnische Umbra, als Malerfarbe neben der ächten Umbra in Gebrauch; Russkohle in Böhmen.

Blattkohle und Papierkohle (Dysodyl, Stinkkohle), über einander liegende sehr dünne Platten und Lagen, diese grau, gelblich, blass- bis dunkelbraun, jene stets dunkel, glänzend und von höherem Kohlenstoffgehalt.

Moorkohle, derb, ohne Holzstruktur, meist locker und schwammig, dunkelbraun bis pechschwarz, mit Resten von Sumpfgewächsen und Holzstücken.

Pechkohle und Glanzkohle, die festesten und härtesten Sorten, schwarzbraun bis pechschwarz, oft durch Einwirkung feuerflüssiger Eruptivgesteine entstanden, theils selbständige Flötze bildend, theils in Begleitung anderer Arten.

Gagat, Jet, dicht, vollkommen muschelig, sammet- bis pechschwarz und so fest und wenig spröde, dass man ihn schneiden, drechseln und poliren kann; als Schmuckstein in Verwendung.

In chemischer Beziehung enthält nach Muck (Die Chemie der Steinkohle, Leipzig 1891. 177) die Braunkohle in der Mehrzahl der Fälle mehr sogen. gebundenen Wasserstoff als sogen. disponiblen, nur bei älteren und dichteren Varietäten überwiegt der disponible.

Als Unterscheidungsmerkmal von der Steinkohle wird von Kremers (P. A. 84 77) ihr Verhalten bei der trockenen Destillation bezeichnet; das Destillat aus Steinkohlen sei stets ammoniakalisch, das aus Braunkohlen sauer von freier Essigsäure; doch sollen auch Braunkohlen vorkommen, die ammoniakalische Destillate geben.

Auch die für Braunkohlen als charakteristisch angegebene Eigenschaft, beim Erwärmen mit Kalilauge eine von ulminsaurem Kali braun gefärbte Lösung zu geben, trifft nach Muck nicht für alle Braunkohlen und nicht nur für solche zu.

Nach Demselben ist auch die von Schinnerer und Morawsky (B. 4. 185) angegebene Entstehung von Brenzkatechin beim Schmelzen der Braunkohle mit Alkalihydrat nicht für alle Fälle ausschlaggebend.

Eine sichere Unterscheidung gründet sich nach Muck auf den verschiedenen Grad von Hygroskopicität. Die grubenfeuchte Braunkohle enthält 40 bis 60 % Wasser, auch nach längerem Verweilen an der Luft im Zustande völliger Staubtrockenheit noch 10 bis 20 %; wird sie bei 100° völlig ausgetrocknet und in Pulverform nur einen Tag lang in feuchtigkeitgesättigter Luft belassen, so nimmt sie den allergrössten Theil der Feuchtigkeit wieder auf und enthält dann nie weniger als 10 %, oft mehr als das Doppelte an Wasser, während Steinkohlen bei gleicher Behandlung sehr viel geringere, höchst selten bis zu 7 % steigende Feuchtigkeitsmengen aufnehmen[2]).

---

[1]) Nach v. Fritsch (Hallenser Bergmannstag, Stahl und Eisen 1889. 843) kann man die Schweelkohle wegen ihrer von denen der Braunkohle wesentlich abweichenden Eigenschaften, als eine Kohle im eigentlichen Sinne des Wortes nicht ansehen. In seiner reinsten weissen Abart zeige sich der Pyropissit fast frei von dem Zellengewebe der Pflanzen, das man in der Braunkohle mit grösster Leichtigkeit nachweisen könne, und enthalte nur amorphe harzige Theilchen. In ihm habe sich vielleicht der Harzgehalt der in der Braunkohlenflora vorkommenden harzreichen Pflanzen, der Coniferen sowohl wie von Laubholzarten der Wachsbäume, der Feigen mit ihren grossen Milchgefässen etc. zusammengehäuft.

[2]) Nach Kosmann (Z. Ing. 1889. 370) hat man den Wassergehalt der Braunkohlen nicht blos als verdichtete, von der Substanz derselben absorbirte Feuchtig-

Das quantitative Verhältniss der Elemente ist nach Zincken im Allgemeinen (auf trockene und aschenfreie Substanz berechnet):

C — 50 bis 77 %, im Durchschnitt 63 %
H — 3 „ 5
O — 26 „ 37 „ „ 32
N — 0 „ 2

und gestaltet sich nach Dürre für die verschiedenen Arten:

	C	H	O u. N.
Faserige Braunkohle (fossiles und bituminöses Holz)	57 bis 67	6 bis 5	37 bis 28
Erdige Braunkohle (mulmige und lockere Kohle) .	45 „ 70	6 „ 5	30 „ 25
Muschelige Braunkohle	65 „ 75	6 „ 4	29 „ 21
Fette Braunkohle	70 „ 80	6 „ 8	24 „ 12

Die Zusammensetzung einzelner Sorten ergiebt sich aus der nebenstehenden Tabelle (Seite 25).

Die durchschnittliche Zusammensetzung der Braunkohlenaschen zeigt eine Zusammenstellung von Kosmann (Muspratt, 4. 455). Ein 15 % überschreitender Gehalt an unverbrennlichen Bestandtheilen macht nach Demselben eine Braunkohle zur Verwendung ungeeignet.

	Artern nach Kremers	Helmstedt nach Varrentrapp	Gross-Priesen nach O. Köttig	Edelény nach Sonnenschein	Lignit vom Meissner
Kali	0,99	1,90	1,67	2,38	1,9
Natron	1,72	—	1,86	0,38	—
Kalk	20,56	23,67	45,60	15,62	10,0
Magnesia . . .	2,16	2,58	—	3,64	3,4
Thonerde . . .	29,50	11,57	1,23	23,7	14,7
Kieselsäure . .	3,12	17,27	} 20,67	36,01	20,5
Eisenoxyd . . .	32,18	5,57		5,05	18,1
Manganoxydul .	—	—	—	1,13	—
Schwefelsäure .	9,17	33,83	15,45	12,35	30,3
Kohlensäure . .	—	—	13,52	—	—
Chlor	—	—	—	1,55	—

Aufbereitung[1]). An den meisten Orten ihrer Gewinnung, besonders den in Deutschland gelegenen, zeigt die frisch geförderte Braunkohle Eigenschaften, die ihre Verwendung als Heizmaterial im rohen Zustande unvortheilhaft, wo nicht unmöglich machen. Das ist neben dem grossen Feuchtigkeitsgehalt, der ihren Heizwerth auf 1/4 bis 1/3 von dem der Steinkohle herabsetzt, besonders der Umstand, dass sich stets ein grosser Bruchtheil erdiger, an der Luft unter Abgabe der Grubenfeuchtigkeit zu Grus (Klarkohle, Lösche) zerfallender Kohle vorfindet, die im Ofen kein strahlendes, sondern nur ein glimmendes Feuer

keit zu betrachten, sondern derselbe sei bei einem Gehalte von ca. 25 % angefangen und von da abwärts gehend in Form hydratischer Verbindungen vorhanden, d. h. im chemisch gebundenen Zustande, als Konstitutionswasser.

[1]) Schultz, Die Verarbeitung der erdigen Braunkohlen zu Kohlensteinen. Z. B. H. S. **24**. 234. — Vollert, Der Braunkohlenbergbau S. 205 ff. — Preissig, Die Presskohlen-Industrie (Freiberg i./S. 1877). — Franke, Der gegenwärtige Stand der Braunkohlenbriketfabrikation. Z. B. H. S. **33**. 131. — Johanni, Die Briketirung der Braunkohle. Z. Ing. **1887**. 400, 415. — Büttgenbach, Braunkohlenbrikets, deren Darstellung und Verwerthung. Z. Ing. **1889**. 587. — Kosmann in Muspratt, 4. Auflage. **4**. 443 ff.

Zusammensetzung einzelner Sorten Braunkohlen.

Fundort	Beschaffenheit der Kohle	C	H	O u. N	S	Asche	Hygroskop. H_2O	Beobachter
Provinz Sachsen	Pyropissit	65,64	10,31	8,19	—	15,86	61,40	Bunte
Voigtstädt, Prov. Sachsen	Erdkohle mit Lignit	57,27	5,18	37,57	—	—	—	F. Bischof
Zscherben " "	gemeine Braunkohle und Erdkohle	57,82	5,35	24,53	—	12,06	44,5	"
Gerstewitz " "	gelb-weissliche Erdkohle	67,1	10,2	10,0	—	12,6	—	"
Wörschen " "	Erdkohle	60,76	5,99	23,13	—	10,12	49,9	"
Lebendorf " "	Erdkohle und Knorpelkohle	47,73	4,34	17,64	—	30,27	—	"
Altenweddingen, Prv. "	Erdkohle	57,71	4,75	22,94	—	14,6	47,3	"
Perleberg bei Wittenberge	"	64,0	5,0	27,5	—	3,3	17,3	Heintz
Frankfurt a. O.	dunkelbraune Knorpelkohle	59,65	4,86	26,41	—	9,08	16,08	"
Fürstenwalde	Rauensche Formkohle	55,6	4,1	19,0	—	21,1	11,0	
Habichtswald	gemeine Braunkohle	54,18	4,20	26,98	—	3,33	11,1	Kühnert
Westerwald.	heller Lignit der Grube Alexander	70,26	6,4	21,4	—	1,9	48,5	Casselmann
"	Lignit der Grube Victoria	58,8	4,5	26,7	—	10,0	33,5	"
Meissner	stängelige Glanzkohle	86,67	3,94	9,39	—		—	Kühnert
"	Glanzkohle	70,73	4,85	22,65	—	1,77	—	Regnault
"	Pechkohle	56,60	4,75	27,15	—	2,43	9,0	Kühnert
Miesbach in Bayern . .	"	68,36	4,53	23,66[1]	1,08	5,36	—	Schafhäutel
Köln	Umbra	66,42	4,98	17,11	—	5,49	—	Karsten
"	rothbraune, zerreibliche, lignitische Braunkohle	63,29	4,98	26,24	—	5,49	—	Regnault
Schönfeld in Böhmen . .	gemeine Braunkohle	61,2	5,17	21,28	—	12,35	21,2	Heintz
Grünlas " " . .	matte Pechkohle („Spiegelkohle“)	73,79	7,46	15,56[2]	4,96	—	—	
Brennberg in Ungarn . .	schwarzbrauner, fester Lignit, Rudolphilager	71,92	4,95	23,53	–	2,15	18,6	
Voitsberg in Steiermark .	Lignit	44,88	6,18	41,24	1,05	5,2	—	
Wildshut in Oesterreich .	lignitische Braunkohle	53,79	4,26	25,39	0,98	15,58	26,15	Schrötter
Elgg (Zürich)	Braunkohle, dunkelbraun, fest, muscheligen Bruchs	67,0	4,8	28,2	—	—	—	Pettenkofer
Bouches du Rhône . . .	erdige Braunkohle	63,89	4,58	18,98	—	13,43	—	
Monte Bamboli, Toscana .	Pechkohle	76,00	4,90	13,90	—	4,70	—	Bunsen
Conception Bay, Amerika	erdige Braunkohle	70,33	5,84	16,34	—	—	—	Philippi
Wigan, Amerika	" "	80,21	6,30	8,54	—	—	—	"

[1]) Einschliesslich 1,65 % N. [2]) Einschliesslich 1,77 % N.

giebt, sehr viel Russ und Schmutz absetzt und daher in früheren Jahren überhaupt als unverwerthbar auf die Halde gestürzt wurde. Die Verarbeitung dieser Klarkohle zu einem brauchbaren Heizmaterial in Form von Nasspresssteinen und Brikets hat sich in den letzten Jahrzehnten zu einer ausgebreiteten und lohnenden Fabrikation entwickelt.

Danach wird die aus der Grube auf bergmännische Weise geförderte Braunkohle einer mechanischen Aufbereitung unterzogen, welche zerfällt in:

die Separation,
die Fabrikation der Nasspresssteine,
die Briketirung.

Die zur Separation, der Abtrennung direkt verwendbarer Stückkohle von der Klarkohle benutzten Apparate bestehen aus einer Anzahl zu einem System vereinigter Siebe von stufenweise sich verringernder Lochweite (Rätter), in denen die hindurchpassirenden Kohlen nach der Korngrösse geschieden werden. Die Siebe sind entweder feststehend und unter 45° geneigt, so dass die Kohle durch ihre eigene Schwere darauf herabrollt (Stangenrätter), oder beweglich. Von letzterer Art sind die einfachsten Apparate die Sortirtrommel, ein cylindrisches Draht- oder Blechsieb, das um seine geneigte Achse drehbar ist, und der Stossrätter, ein rechteckiger schmiedeeiserner Rahmen von 2 bis 3 m Länge und 0,5 bis 0,7 m Breite, in den das aus Drahtgeflecht oder gelochten Blechen bestehende Sieb eingelassen ist. Letzteres hat zwei Maschenweiten, von 10 bis 15 mm für die Klarkohle und von 30 bis 50 mm für die erste Sorte „Stückkohle", während die das Sieb passirenden Stücke die erste Sorte „Knorpelkohle" bilden. Der ganze Rahmen ist mit seinem oberen Ende auf einer Kurbelwelle excentrisch verlagert, am unteren vermittelst federnder Stahlbänder so aufgehängt, dass er eine je nach dem Stückkohlengehalt der Kohle mehr oder weniger geneigte Lage erhält. Während die Kurbel 300 bis 350 Umdrehungen per Minute macht, erleidet das Sieb bei jeder derselben in Folge seiner excentrischen Befestigung eine auf- und abhüpfende, sowie gleichzeitig vor- und rückwärtsgehende Bewegung, so dass die Kohle sprungartig über das Sieb hinweggleitet und die Sortirung unter möglichster Schonung der Stückgrösse herbeigeführt wird. — Auf das Prinzip der Handsiebbewegung mit geschlossenen Kurven und kreisförmiger Bewegung der Siebfläche gründen sich Karlik's Pendelrätter und Klönne's Kreiselrätter, die ebenso wie Schmidt-Mandersbach's Spiralsieb ursprünglich für die Steinkohlen- resp. die Erzaufbereitung konstruirt sind, aber auch bei der Braunkohlenseparation mehr und mehr in Gebrauch kommen. Näheres über diese Apparate siehe im Abschnitte „Steinkohle".

Die Fabrikation der Nasspresssteine wurde ursprünglich mit Handarbeit betrieben, indem man, ähnlich wie bei der Herstellung von Lehmziegeln, das Material mit Wasser zu einem dicken Brei verarbeitete, diesen in rechtwinklige Formen schlug und die so erhaltenen Handstreichsteine (Klüten) an der Luft trocknen liess, ein Verfahren, das auch heute noch hie und da geübt wird. Zu haltbareren Erzeugnissen führte erst die zu Ende der vierziger Jahre auf der königl. Saline zu Dürrenberg eingeführte Anwendung von Pressmaschinen, die ursprünglich ebenfalls ihre Vorbilder in der Ziegelfabrikation fanden. Der heute

in Anwendung befindliche Apparat führt den Namen der Hertel'schen Kohlenpresse, deren Konstruktion er, trotz mancher Verbesserungen im Einzelnen, im Prinzip noch beibehalten hat. Er zerfällt in den Misch- und Zerkleinerungsapparat, die Presse und den Zertheilungsapparat. Das in einem Sammelrumpf der Maschine übergebene Material wird häufig nach einer vorläufigen Zerkleinerung in einem mit Zähnen besetzten Brechwalzwerke durch einen Elevator in gleichmässiger Weise einem Walzenpaare, dessen Oberfläche glatt oder mit spiralförmigen Rinnen versehen ist, zugeführt und von diesem völlig zerkleinert. So gelangt es zum „Maischapparat", einem 3 bis 4 m langen Troge von Eisenblech, in dem eine mit vielen schmalen Messern besetzte Messerwelle läuft; zwischen dieser und den im Maischtroge fest stehenden Gegenmessern wird die Kohle gemischt, bearbeitet und durch gleichzeitig aus besonderen Brausen strömendes Wasser (bis zu einem Gehalt daran von 50 bis 52 %) gleichmässig durchfeuchtet. Dieser Brei wird noch durch ein Feinwalzwerk von 1 bis 1,5 mm Weite auf das innigste durchgemengt und gelangt dann in den Pressrumpf, einen hinten cylindrischen, nach vorne konisch verlaufenden gusseisernen Körper, in dessen Innerem eine Welle mit schneckenartig angeordneten Flügeln das Kohlenklein dem Mundstücke zudrückt. Dieses schliesst den Presscylinder nach vorne ab und besteht aus einer doppelwandigen Hülse aus Kupfer oder Bronze, die nach vorne konisch sich verengt und der Breitseite eines fertigen Steines (unter Berücksichtigung von 3 bis 8 % Schwindung beim Trocknen) entsprechend mit ihrem Querschnitte ein Rechteck von 225 bis 235 mm zu 98 bis 100 mm Seitenlänge mit abgerundeten Kanten darstellt. Dieselbe wird im Innern mit Dampf geheizt, um das Festkleben der Kohle zu verhindern, zugleich erhält der kontinuirlich austretende Kohlenstrang dadurch eine feste und glatte Oberfläche. Aus dem Mundstücke gelangt dieser auf den Abschneideapparat, ein festes Untergestell mit einem beweglichen, die Schneidevorrichtung tragenden Wagen. Der auf gusseisernen Platten vorrückende Kohlenstrang wird durch an dem Wagen befindliche Backen festgeklemmt und durch Stahldrähte, welche ebenfalls am Wagen befestigt sind und durch Handarbeit bewegt werden, in, der Dicke der einzelnen Steine entsprechende Stücke zerschnitten. Die Gusseisenplatten sowie die Backen des Wagens sind ebenfalls geheizt. Die so gepressten Steine werden nach Trockenschuppen gefahren und auf Lattengerüsten an der Luft getrocknet, was je nach den Witterungsbedingungen einige Tage bis 3 Wochen an Zeit erfordert. Die fertigen Nasspresssteine besitzen eine Grösse von 21 : 10,5 : 6 cm und enthalten meist noch 22 bis 30 % Feuchtigkeit. Sie sind gegen die ungünstigen Einflüsse weiter Transporte und langer Lagerung viel weniger widerstandsfähig, als die Produkte der

Briketirung. Die ersten Versuche, Braunkohle auf trockenem Wege und ohne Zusatz eines Bindemittels zu festen Steinen (Darrpresskohlen) zu formen, wurden 1858 von Friedrich auf der Grube von der Heydt bei Halle a. S. und 1860 von Baldamus auf einer Grube bei Förderstedt gemacht; jedoch erst um die Mitte der siebziger Jahre dieses Jahrhunderts war diese Methode genügend ausgebildet, um die Fabrikation zu einer bedeutenden zu gestalten. Dieselbe blüht heute besonders in Thüringen, der Lausitz (Senftenberg), im Grüneberger Bezirk in Schlesien, in Breslau und Oberschlesien, sowie in Belgien

und England und gründet sich auf die Eigenschaft der Braunkohlen, bei bestimmtem Gehalt an Feuchtigkeit und Kohlenwasserstoffen (Bitumen) unter der Wirkung starken Druckes sich zu einer festen Masse verdichten zu lassen. Die praktische Erfahrung ergab, dass die Erzielung eines brauchbaren Produktes einen Bitumengehalt in den fertigen Presskohlen von nicht unter 4 bis 6 und nicht über 13 bis 14% und die Verarbeitung eines Rohmaterials erfordert, dessen Wassergehalt sich zwischen 16 und 20% bewegt, und zwar erfordern bitumenreichere Kohlen einen geringeren, bitumenärmere einen höheren Wassergehalt. Ausserdem sind grössere Beimengungen von Sand, der die Pressformen beschädigt und die Festigkeit der Brikets beeinträchtigt, ebenso wie

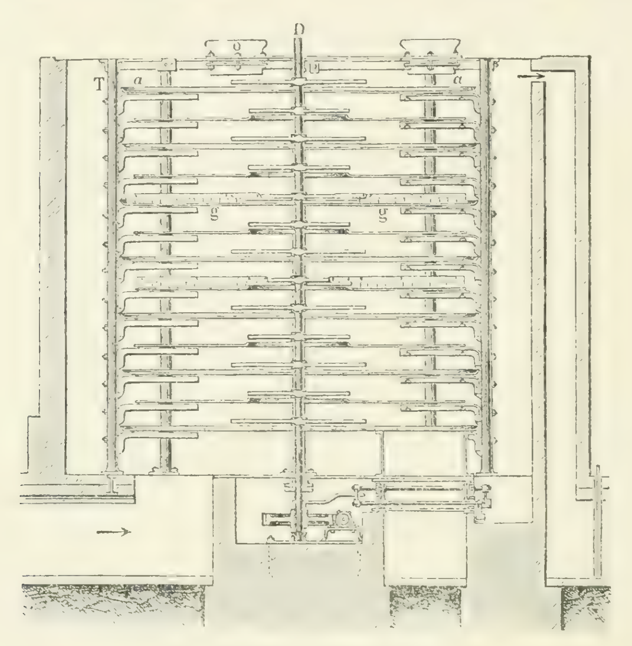


Fig. 7. Riebeck's Feuertellerofen.

solche von Schwefelkies zu vermeiden, der Zersetzungen und Entzündungen innerhalb der Apparate verursachen würde. Auch ist wegen des sonst unregelmässig verlaufenden Trocknungsprozesses auf gleichmässige Korngrösse der Rohkohle zu achten; dieselbe soll sich unter 3 bis 4 mm bewegen, aber doch von der Mehlfeinheit fernhalten, welche nur für bitumenarme und lignitische Kohlensorten angebracht ist.

Die Fabrikation zerfällt in das Sortiren, das Trocknen und das Pressen.

Durch das Sortiren wird das Material von den darin noch enthaltenen Fremdkörpern wie Holzsplittern, Eisentheilen, Steinen etc. sowohl, als auch von allen gröberen Korngrössen getrennt, welche letzteren dann einer erneuten Zerkleinerung durch entsprechend konstruirte Walzwerke unterworfen werden. Die zum Sortiren dienenden Apparate sind Schüttelsiebe von entsprechender Maschenweite und der für die Fabrikation der Nasspresssteine gebräuchlichen Form.

Die zum Trocknen dienenden Oefen, in welchen die Kohle von der erforderlichen Korngrösse den grössten Theil ihrer Feuchtigkeit abgeben muss, um in den pressfähigen Zustand zu gelangen, sind je nach der Beschaffenheit des Materials und der zu entfernenden Wassermenge in zahlreichen von einander abweichenden Formen konstruirt worden und zur Verwendung gekommen. Das gemeinsame aller dieser Formen ist nur, dass in kontinuirlichem Betriebe die Kohle oben grubenfeucht eintritt und unten mit dem zulässigen Rest ihres Wassergehaltes wieder austritt, während die im Innern des Ofens in Dampf verwandelte übrige

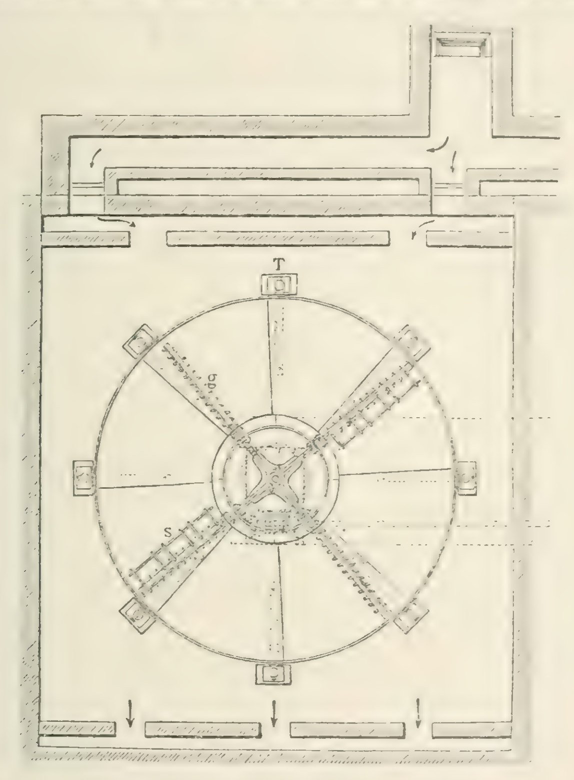


Fig. 8. Riebeck's Feuertellerofen. Grundriss.

Wassermenge durch Ventilationsvorrichtungen fortgeschafft wird. Die Bewegung der Kohle ist dabei entweder eine frei fallende, allein durch die Schwerkraft hervorgerufene, oder eine durch besondere Vorrichtungen erzeugte, mechanische. Je nach der Art und Weise, wie die Erhitzung im Ofen vor sich geht, hat man Feueröfen, Heissluft- oder Windöfen, Dampföfen und kombinirte Dampf- und Heissluftöfen zu unterscheiden. Als die wichtigsten gegenwärtig im Gebrauch befindlichen Formen gehen wir auf die folgenden des Näheren ein:

Riebeck's Feuertellerofen (Fig. 7 und 8), zuerst von Riebeck in Halle zu Anfang der siebziger Jahre ausgeführt, besteht aus 14 bis 17 gusseisernen ringförmigen Tellern a von etwa 3,8 m äusserem und 1,2 m innerem Durchmesser, und ca. 140 bis 170 qm nutzbarer Gesammtfläche, die an 12 um die Teller gruppirten guss-

eisernen Säulen *T* befestigt sind. Um das Ueberfallen der Kohle zu verhindern, tragen die Teller am äusseren und inneren Rande 0.1 m hohe Ränder, ausserdem besitzen sie am inneren und äusseren Umfange je 12 ovale Oeffnungen, durch die die Kohle, nachdem sie durch ein Rührwerk auf den einzelnen Tellern in Spiralen abwechselnd nach innen und nach aussen befördert ist, von den höheren Etagen den tieferen zugeführt wird. Die Rührarme *g* — 2 oder 4 für jeden Teller —, die an einer senkrechten Welle *D* wechselständig befestigt sind, tragen nach verschiedenen Konstruktionen (Schlepp-, Charnier-, Federschaufeln) bewegliche Arme *s* mit Schaufeln, die zum Transport und zum Wenden der Kohle dienen; durch ihre Beweglichkeit sind dieselben befähigt, in alle Unebenheiten der Teller einzudringen und so zu verhüten, dass einzelne Kohlenparthien in Vertiefungen liegen bleiben und durch Ueberhitzung zu Entzündungen Anlass geben könnten. Die Zuführung des Trockengutes erfolgt von oben, neuerdings in kontinuirlicher Weise durch den Göderitz'schen Zuführungsapparat (D.R.P. 32197). Beidemselben liegt unterhalb des Fülltrichters eine mit der Welle des Rührwerks fest verbundene Scheibe, welche die Drehung desselben mitmacht und die Kohle aus dem Fülltrichter gleichmässig aufnimmt. Ueber dieser Scheibe sind an der Abdeckung des Ofens in gleichmässigen Abständen sechs Abstreichmesser tangential zur Rührwelle befestigt, deren Länge verschieden und so bemessen ist, dass jedes einen gleichen Antheil der auf der Scheibe befindlichen Kohle bei voller Umdrehung der letzteren abzustreichen und dem obersten Trockenteller zuzuführen vermag. Durch Verschieben des Fülltrichters nach oben oder unten lässt sich die dem Ofen zuzuführende Kohlenmenge in zweckmässiger Weise reguliren.

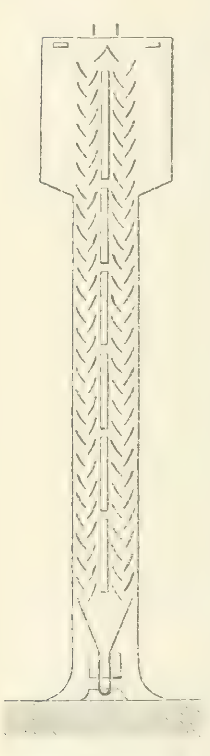


Fig. 9.
Rowold's Windofen.

Von dem untersten Teller des Ofens fällt die getrocknete Kohle durch einen Abfallstutzen in eine kurze Zuführungsschnecke und wird durch diese nach der Sammelschnecke geleitet, die an der ganzen Ofenbatterie entlang führt. Der Apparat ist von einem geschlossenen Mauerwerk umgeben, das zugleich die zur Trocknung erforderliche Rostfeuerung enthält. Die Heizgase werden durch einen besonderen Kanal zunächst nach oben auf den höchsten Teller geführt, von wo sie in der gleichen Richtung wie die Kohle die Teller passirt, um von dem untersten derselben nach dem auf der Rückseite des Ofens gelegenen Schornstein zu entweichen. Man hat hier von dem sonst in der Technik so viel bewährten Gegenstromprinzip abweichen müssen, weil bei Einhaltung desselben die trockenste Kohle mit den heissesten Gasen in Berührung käme und dadurch der Entzündung oder wenigstens Verkokung ausgesetzt wäre.

Rowold's Windofen besteht aus zwei Reihen horizontal gelagerter, gekrümmter und jalousieartig über einander angeordneter Bleche, zwischen denen die Kohle wie in einem Fallschlot durch ihre eigene

Schwere nach unten gleitet; je zwei derartige Fallschlote, die an ihren Stirnseiten mittelst durchgehender gusseiserner Platten abgeschlossen sind, bilden einen Ofen, wie es Fig. 9 in schematischem Querschnitt versinnlicht. Die erhitzte Luft tritt durch Spalten in den Stirnwandplatten in den Fallschlot, durchströmt die zwischen den Jalousien niedergleitende Kohle, wobei sie dieselbe trocknet, und tritt mit Wasserdämpfen beladen frei in den Ofenraum aus, aus dem sie durch besondere Abzugsschlote entfernt wird. Die Aufgabe der Kohle erfolgt meist von Hand vermittelst eines dachförmigen Blechs, das die Kohle auf die beiden Fallschlote gleichmässig vertheilt, die Regulirung des Ofenganges durch die am Boden des Ofens befindliche Austragevorrichtung. Diese besteht aus einem gekrümmten Blech, das horizontal unter dem Ofen und parallel zu dessen Längsrichtung an einer Welle verlagert ist und langsam um diese hin- und herschwingt. Mittelst eines aufgesetzten vertikalen Blechstreifens wird die Kohle durch den Raum zwischen diesem Blech und dem untersten Jalousieblech kontinuirlich aus dem Ofen entfernt und durch Flachschienen, die in diesem Raume angeordnet sind und sich nach oben und unten verstellen lassen, eine Regulirung des Ofenganges ermöglicht. Ein solcher Ofen besitzt in seinen vier Wänden etwa 80 bis 100 Gleitbleche, ist ca. 4 m lang, 0,5 m breit und 5 m hoch und liefert in 24 Stunden durchschnittlich ca. 30 Zentner trockner Kohle. Die Erzeugung des erforderlichen heissen Windes erfolgt durch Ventilatoren, welche die Luft durch die von aussen mit Dampf geheizten Röhren eines cylindrischen Röhrenkessels von 5 bis 6 m Länge drücken, die Temperatur des Windes beträgt beim Eintritt in den Ofen etwa 70 bis 80°.

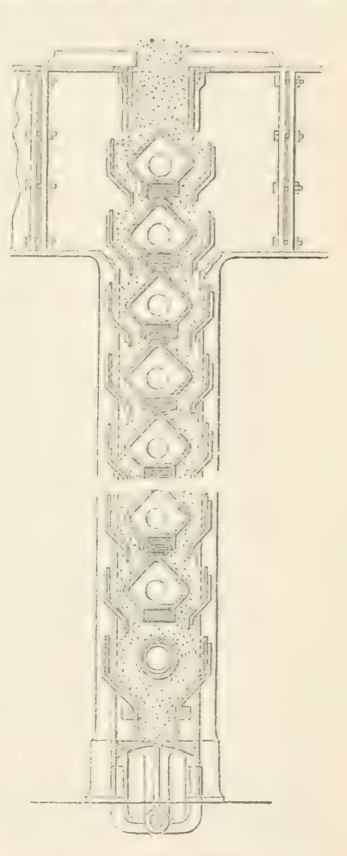


Fig. 10. Jacobi's Dampfröhrenapparat

Eine Verbindung der Windöfen mit den Dampfapparaten, wenn auch der Zeit nach älter als jene, bildet Jacobi's Dampfröhrenapparat (Röhrendarre) (Fig. 10). Er enthält statt der beiden inneren Reihen von Jalousieblechen in Rowold's Ofen ein System von gusseisernen, über einander angeordneten Dampfröhren, über die sich die Kohle, nach aussen ebenfalls durch Jalousiebleche zusammengehalten, durch ihr eigenes Gewicht nach unten bewegt, wo sie durch die gleiche Austragevorrichtung wie bei den Windöfen dem Sammelraum zugeführt wird. Die Dampfrohre sind von fünfeckigem Querschnitt, mit einer Kante nach oben gerichtet und an ihren Enden abwechselnd mit einander verbunden, so dass der Dampf das Rohrsystem eines Ofens in Schlangenwindungen von unten nach oben durchläuft. An der ebenen

Basis eines jeden Rohres befinden sich je zwei vertikale Bleche, die einen nach unten offenen Kanal zur Durchführung des heissen Windes bilden; der letztere wird in einem Röhrenapparate mit Dampf vorgewärmt und von Ventilatoren durch die Kanäle und die zu trocknende Kohle gepresst.

Einen wesentlichen Fortschritt gegenüber den oben beschriebenen Formen bedeutet die Einführung der durch Dampf geheizten Trockenöfen. Die in Benutzung stehenden Konstruktionen dieser Art sind: der

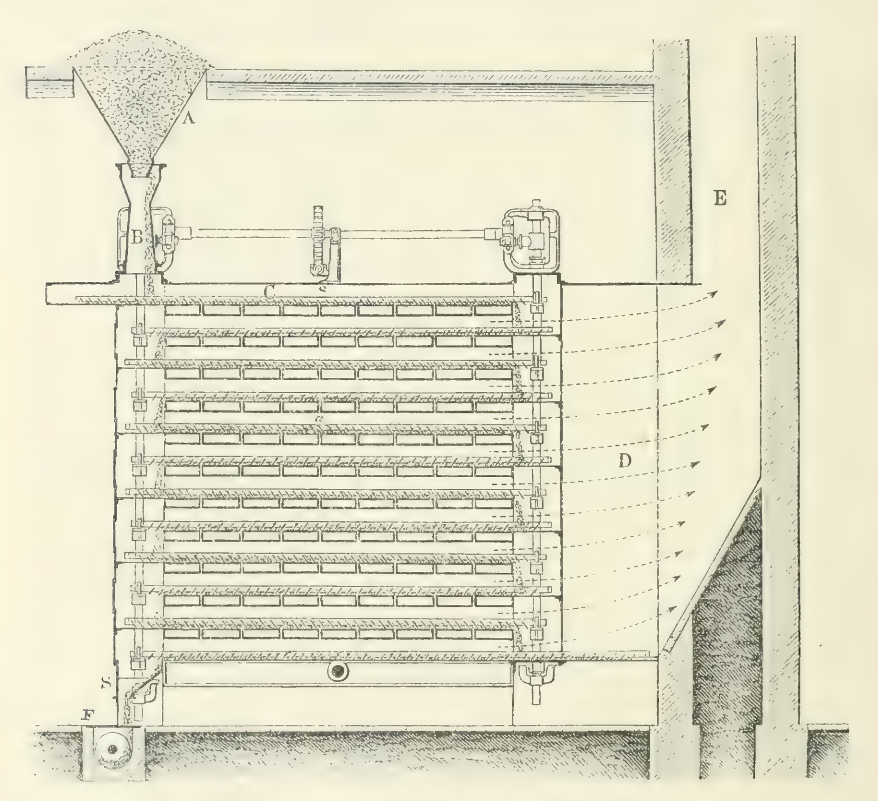


Fig. 11. Dampfplattentrockenofen von Vogel & Co.

Dampfplattentrockenofen von Vogel & Co. (Fig. 11 u. 12), D. R. P. 28291, bestehend aus einer Reihe rechteckiger Dampfrohre, die so an einander gelegt sind, dass sie eine längliche, hohle Platte bilden und die an ihren Enden I-förmige Röhrenstutzen tragen, durch die sie mit gleichen Stutzen einer oberen und unteren Platte in Verbindung stehen. So wird ein Ofen von rechteckiger Form gebildet, der bei den neueren Apparaten aus 16 etagenförmig angeordneten Platten *C* zusammengesetzt und von einem Blechmantel rings umschlossen ist. Die Dampfzuführung erfolgt bei der vorletzten Etage, während die unterste ungeheizt bleibt, der Dampf wird nach dem Gegenstromprinzip durch die Rohrstutzen von Etage zu Etage nach oben weiter geleitet. Die Kohle gelangt durch einen Fülltrichter *A* und einen besonderen Vertheilungsapparat *B*

auf den obersten Teller und wird durch ein System von vor- und rückwärts gehenden, in einen schmiedeeisernen Rahmen eingeschlossenen Rechen *s*, die aus parallelen, geneigt stehenden Eisenblechen bestehen, von einem Teller nach dem darunter befindlichen transportirt und von dem untersten Teller durch einen einfachen Abfallschlot *G* nach der vor den Apparaten angeordneten Transportschnecke *F* geleitet. Durch einen sehr sinnreichen Mechanismus werden die Rechen abwechselnd hin- und hergeschoben, bei jedem Rückgange aus der Kohle herausgehoben und diese dadurch umgerührt und zugleich von Etage zu Etage abwärts transportirt. Die Luftzuführung erfolgt durch einige grössere, an beiden Längsseiten im Mantel angebrachte und durch Schieber verstellbare Oeffnungen *c* in der Weise, dass die Luft zunächst den zwischen den gusseisernen Dampfplatten und dem Blechmantel befindlichen Zwischenraum passirt und hier eine Vorwärmung erfährt, die den Trockenprozess unterstützt. Zwischen Ofen und Abzugsschlot *E* ist eine Staubkammer *D* eingeschaltet, in welcher der mechanisch von dem Luftstrom mitgerissene Kohlenstaub sich sammelt; derselbe fällt von hier aus auf den untersten Teller und wird durch den Bewegungsmechanismus des letzteren sofort dem Sammelraum zugeführt.

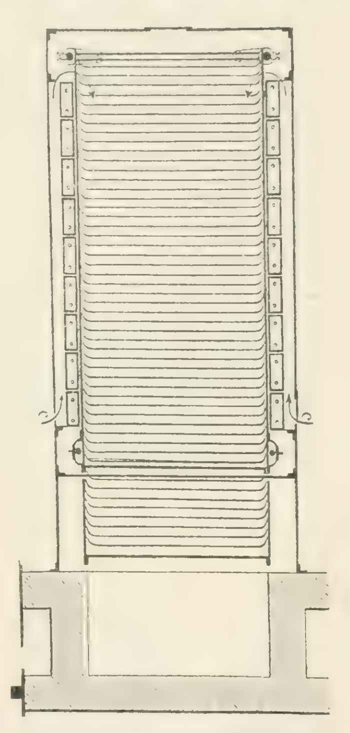
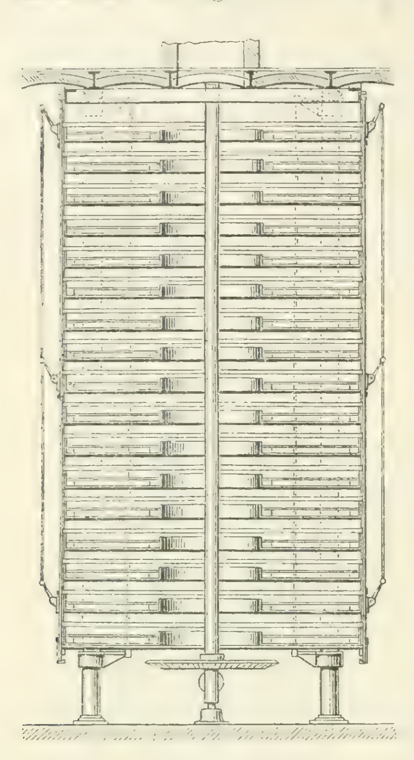


Fig. 12. Dampfplattentrockenofen von Vogel & Co.

Der Dampftellerofen (Fig. 13 u. 14) — wie ihn die Zeitzer Eisengiesserei und Maschinenbau-A.-G. und die Firma Vogel & Co. ausführen — besteht aus 14 bis 20 doppelwandigen schmiedeeisernen Tellern mit einem äusseren Durchmesser von 5 m und einer inneren Aussparung von 1,2 bis 1,5 m Durchmesser, welche mit ihrer Peripherie sich ähnlich wie die Teller in den Feueröfen (s. oben) auf die gusseisernen Knaggen von vier hohlen gusseisernen Tragsäulen auflegen, von denen zwei zur Abführung, zwei zur Zuführung des Dampfes dienen. Das Rührwerk ist übereinstimmend mit dem der Feuertelleröfen konstruirt und besteht heute fast durchgängig aus Charnierschaufeln verschiedener Konstruktion, bei denen jede einzelne Schaufel sich durch ihr Eigengewicht fest auf den Teller auflegt. Die Kohle fällt zunächst auf eine feste Platte, von welcher sie durch einen mit der Welle des Rührwerks verbundenen Abstreicher, der verstellbar ist und eine Regulirung der Kohlenzuführung gestattet, dem obersten Teller zugeführt wird. Nachdem die Kohle in Spiralen langsam die einzelnen Teller passirt und auf denselben die erforderliche Trocknung erfahren hat, fällt sie vom untersten Teller durch ein oder zwei Abfallrohre in die vor dem Ofen angeordnete Transportschnecke. Um die Wärme zusammenzuhalten und

das Eindringen des Staubes in den Ofenraum zu vermeiden, werden die Dampftelleröfen jetzt mit einem Blechmantel und zwar nach Rowoldt's Patent mit Partialverschlüssen und Stellschieber, oder nach dem Patent der Zeitzer Eisengiesserei in Form von Jalousiethüren mit Luftschlitzen versehen, wodurch sowohl eine Staublosigkeit der Betriebsräume, als auch eine Erhöhung der Leistungsfähigkeit, als Folge der besseren Wärmeausnutzung, erzielt wird.



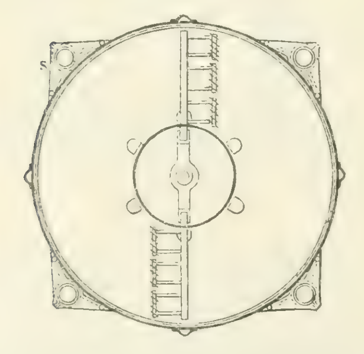


Fig. 13 und 14. Dampftellerofen von Vogel & Co. u. der Zeitzer Maschinenbau-A.-G.

Der Schulz'sche Röhrentrockenofen, den die Maschinenfabrik Buckau A.-G. zu Magdeburg ausführt und den Fig. 15 u. 16 (D. R. P. 32 220) versinnlichen, besteht in der Hauptsache aus einem schmiedeeisernen Cylinder von 6 bis 6,4 m Länge und ca. 2,2 m Durchmesser, welcher unter einem Winkel von 5 bis 6° gegen den Horizont geneigt ist. Er ist nach Art der Feuerrohrkessel mit einem System von — früher 185, neuerdings 240 — schmiedeeisernen Rohren von 95 mm Durchmesser ausgestattet und in der Achse mit einem grösseren Rohre versehen, an dessen Enden sich zwei durchbohrte, auf Lagern drehbare Kugelzapfen befinden, die eine Rotation des Apparats ermöglichen. Der durch den oberen Kugelzapfen dem Mittelrohre zugeführte Dampf tritt durch Löcher in den Wandungen desselben in das Innere des Cylinders, das Kondenswasser durch drei an der vorderen Stirnwand des Apparats befindliche und mit demselben drehbare Sackrohre und den an der Vorderseite des Apparats gelegenen Drehzapfen heraus. Der Drehungsmechanismus des Cylinders gestattet eine Regulirung der Umdrehungsgeschwindigkeit je nach Bedürfniss. Die in den Füllrumpf geschüttete Kohle rutscht aus diesem in die Röhren, bewegt sich in diesen in Schraubenlinien vorwärts und fällt am anderen Ende in getrocknetem Zustande aus dem Apparate. Der Füllrumpf ist so angelegt, dass immer nur der mittlere Theil der Stirnwand von Kohle überdeckt wird, also die Rohrmündungen sich abwechselnd in oder über dem Niveau der im Füllrumpfe befindlichen Kohlen bewegen, wodurch eine völlige Erfüllung der Rohre, die die Verdunstung der Feuchtigkeit behindern

würde, unmöglich wird. Die Wasserdämpfe entfernt ein Abzugsschlot an der Vorderseite des Apparates.

Zum Pressen der in diesen Apparaten getrockneten Kohle dient heute allgemein die ursprünglich in Irland angewandte, dann von Exter für die Torfverarbeitung in Bayern eingeführte Presse mit offener Form. Fig. 17 veranschaulicht die von Gebr. Sachsenberg in Rosslau a. E. gebaute Konstruktion. (Z. Ing. 1883. 251.) Ein Stempel, der die Kopfform des auf der Langseite aufrecht stehenden Brikets hat, erhält einen wagrechten Schub durch die Drehungen einer Welle, welche ein schweres Schwungrad trägt, das durch eine vom wagrechten Cylinder aus getriebene Kurbelstange in Drehung versetzt wird. Das Schwungrad nimmt die ganze

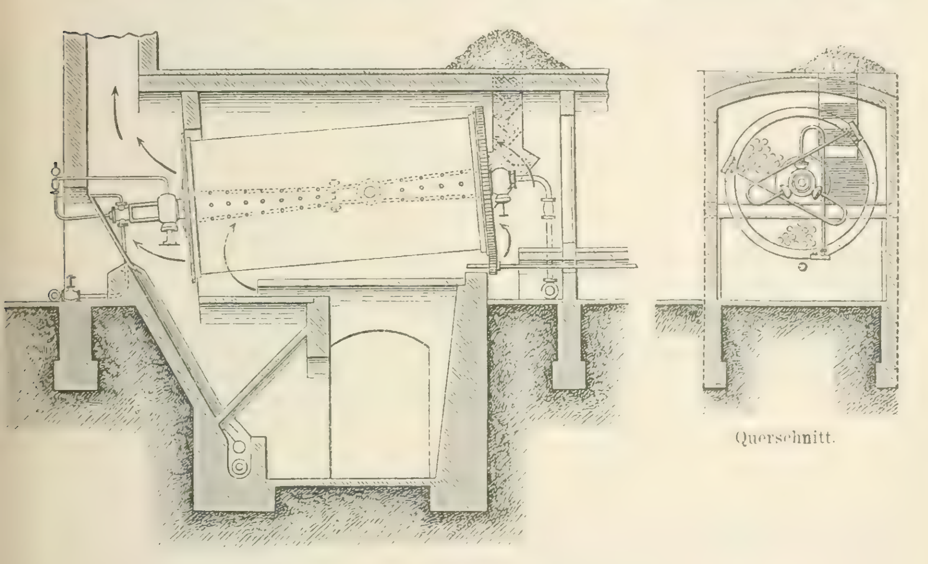


Fig. 15 und 16. Schulz'scher Röhrentrockenofen.

Kraft der Maschine in sich auf, die nur in einem gewissen sehr kurzen Zeitabschnitt eine starke Arbeit zu leisten hat. Der Stempel wird so in die, in einem schweren Presskopf eingelagerte Pressform eingedrückt. Diese Pressform besteht aus vier Theilen, einem oberen und einem unteren Formstück und je zwei Seitenschienen. In diese ca. 1 m lange Form fällt vor dem Stempel, wenn er am weitesten zurücksteht, eine abgepasste Menge getrockneter Kohle und wird durch den Stempel in der Form, die sich nach vornehin etwas verengt, vorwärts geschoben. Dabei erleidet sie eine solche Pressung, dass die in der Braunkohle enthaltenen, noch nicht zersetzten harzigen Stoffe wie Bernstein, Oxalit, Mellit, Retinit, Pyropissit in der durch den Druck entwickelten Wärme schmelzen und die Kohle zu einem festen Steine zusammenschweissen. Der Widerstand in der so nach einander mit etwa 20 Brikets gefüllten Form steigt in Folge der Reibung der Braunkohle an den aus Hartguss und Gussstahl bestehenden Wänden bis auf 1200 bis 1500 Atmosphären, obgleich ein besonderer Gegendruck nicht vorhanden ist. Der Stempel trägt eine vertiefte Marke, die auf dem ersten Briket auf der

dem Stempel zugekehrten Seite erscheint; der zweite Stein erhält vom ersten wieder die Marke vertieft, auf seiner anderen Seite vom Stempel erhaben, so dass also die Brikets beiderseits das gleiche Bild, ein Mal vertieft, ein Mal erhaben tragen, wodurch ermöglicht wird, 15 bis 20 der fertigen Brikets zugleich zu fassen und zu tragen, was sonst ohne starken Druck auf die aufgegriffenen Brikets nicht möglich wäre. Um die Temperatur der Presse im Laufe der Arbeit nicht zu hoch steigen zu lassen und so eine Zersetzung der Kohlenwasserstoffe der Braunkohle unter Abgabe permanenter Gase zu verhindern, die in den fertigen Brikets eingeschlossen bleiben und sie bei der Abkühlung zersprengen würden, wird die Pressform durch innere Röhrenleitung mit Wasser abgekühlt. Die fertigen Brikets zeigen, nachdem sie die Presse längere Zeit verlassen haben, die Eigenschaft, sich — bis etwa $^1/_{30}$ ihrer Länge — wieder auszudehnen und durch Wasserabgabe auszudunsten. Wird diese Ausdunstung durch festes Zusammenstapeln grösserer Mengen verhindert, so entstehen häufig Brände, denen man meistens dadurch vorbeugt, dass man die Brikets von der Presse bis zum Lager- oder Verladeplatz möglichst lange Wege zurücklegen lässt.

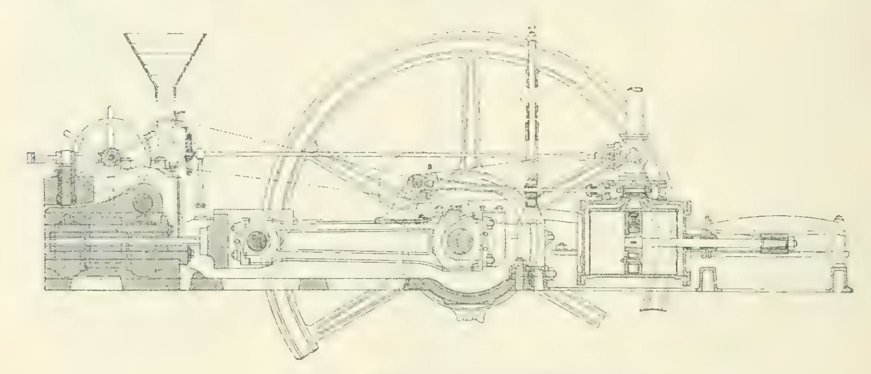


Fig. 17. Briketpresse nach Exter.

Ueber die Ursachen der so gefürchteten Explosionen in den Braunkohlenbriketfabriken haben R. Holtzwart und E. v. Meyer (D. 280. 185. 237) Versuche gemacht, aus denen sich ergiebt: in der Luft der Trockenöfen, Sammelräume und Transportschnecken, ebenso wie in den Braunkohlen bei den in Betracht kommenden Temperaturen finden sich keine gefährlichen Gase, mithin ist bei regelmässigem und ungestörtem Betriebe keine Gefahr vorhanden. Solche tritt unter abnormen Bedingungen ein, deren Ursachen durch kleine örtliche Brände gegeben sind. Der Braunkohlenstaub kann in Bewegung durch glühende Kohlen entflammt werden, doch sind verschiedene Staubproben von ganz verschiedener Entzündlichkeit, ohne dass ein Zusammenhang derselben mit der Elementarzusammensetzung nachweisbar wäre; die Fähigkeit, mehr oder weniger leicht entflammbar zu sein, scheint von Oberflächenbeschaffenheit und der Art des enthaltenen Bitumens abzuhängen. Ist der Staub einmal entzündet, so wirken die massenhaft daraus entwickelten hocherhitzten Gase an sich schon explosionsartig, auch können bei der vor sich gehenden unvollkommenen Verbrennung grosse Mengen brenn-

barer Gase entstehen, die mit Luft gemischt zur Explosion führen. Daher ist mit allen Mitteln der Entstehung von Bränden vorzubeugen, in welcher Hinsicht die Heizung der Trockenöfen mit Dampf und die Benutzung beweglicher Schleppschaufeln bei den Rührwerken vortheilhaft wirkt, während eine Ventilation der stauberfüllten Apparate glimmende Kohlenstückchen zu Bränden anfachen kann. Auch ist, je kürzer und einfacher der Weg von den Darrvorrichtungen zu den Sammelräumen, desto geringer die Gefahr.

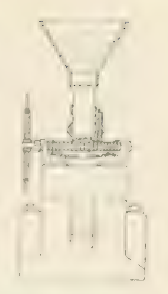


Fig. 18. Briketpresse nach Exter Querschnitt

Die chemische Zusammensetzung der Brikets und ihr Werth im Vergleich mit direkt zur Feuerung dienender Braunkohle ergiebt sich aus der Zusammenstellung der betreffenden analytischen Zahlen (aus dem chem. Laboratorium von Albert und Hempel, Magdeburg, nach Deutsche Kohlen-Ztg. 1887. 258):

Bezeichnung des Musters	Feuchtigkeit	Asche (grubenfeucht, nicht lufttrocken)	C	H	O (N, S u. s. w.)	Heizeffekt (1 kg Kohle verdampft an Wasser) l
Caroline, Braunkohle (Prov. Sachsen)	47,92	6,86	30,93	2,67	11,62	2,60
Sylvester, Braunkohle (Böhmen)	33,30	2,81	45,76	3,38	14,75	4,01
Bitterfelder Braunkohlen-Brikets a. d. Fabrik A. Ackermann & Co. in Bitterfeld .	14,12	11.86	49.26	3,72	21.04	4,32

Die von Jahr zu Jahr wachsende Ausdehnung der Briketfabrikation zeigt eine von Vollert, allerdings nur für den Bezirk des Oberbergamts Halle a. S., zusammengestellte Tabelle:

Jahr	Zahl der Pressen	Verbrauchte Kohle: Presskohle Menge t	Presskohle von dem Gesammtverbrauch in %	Feuerkohle Menge t	Feuerkohle von dem Gesammtverbrauch in %	Gesammtverbrauch Menge t	Gesammtverbrauch gegen das Vorjahr in %	Erzeugte Brikets: Gesammtproduktion t	gegen das Vorjahr in %
1878	28	312 982	71,58	124 272	28,42	437 254	—	—	—
1879	31	405 182	73,29	147 659	26,71	552 841	+26,43		
1880	42	443 283	70,31	187 176	29,69	630 459	+14,04	—	—
1881	50	512 319	73,53	184 462	26,47	696 781	+10,56	—	
1882	74	642 880	72,29	246 464	27,71	889 344	+27,64	—	—
1883	73	881 576	74,82	296 676	25,18	1 178 252	+32,49	—	—
1884	95	1 069 523	74,11	373 661	25,89	1 443 184	+22,49	542 967	—
1885	96	1 236 050	73,02	456 662	26,98	1 692 712	+17,29	613 887	+13,06
1886	93	1 509 140	71,44	589 302	28,56	2 098 442	+23,97	756 303	+23,20
1887	122	1 588 177	72,08	615 114	27,92	2 203 291	+ 5,00	789 032	+ 4,33
1888	136	1 829 092	72,96	678 041	27,04	2 507 133	+13,79	911 637	+15,54

Gesammt-Braunkohlenförderung des Deutschen Reiches.

Staaten	Im Jahre 1889			Im Jahre 1890			Im Jahre 1891	
	Zahl der Gruben	Menge t	Werth M.	Zahl der Gruben	Menge t	Werth M.	Menge t	Werth M.
I. Preussen:								
Provinz Brandenburg	113	3 190 284	6 639 626	111	3 724 720	8 034 046	Oberbergamtsbezirk	
„ Posen	5	27 154	87 442	5	25 247	90 379	Breslau	
„ Schlesien	39	459 369	1 545 808	38	423 242	1 502 520	466 346	1 708 221
							Halle	
„ Sachsen	198	9 672 443	25 205 265	191	10 352 662	28 090 666	15 083 044	38 915 179
							Clausthal	
„ Hannover	3	26 586	70 225	3	44 735	131 447	324 496	1 196 352
„ Hessen-Nassau	36	229 116	959 555	35	267 046	1 124 305	Bonn	
„ Rheinland	30	600 095	820 212	31	630 782	897 887	878 276	1 711 407
Zusammen: Königreich Preussen	424	14 205 047	35 328 133	414	15 468 434	39 871 250	16 752 162	43 531 159
II. Bayern	—	6 303	27 984	5	10 121	50 308	16 519	66 948
III. Sachsen	—	821 589	2 423 892	105	848 053	2 538 937	870 460	2 614 135
IV. Hessen	—	123 802	615 173	9	172 639	743 628	221 343	904 807
V. Braunschweig	—	519 743	1 427 677	5	567 578	1 752 777	570 283	1 818 633
VI. Sachsen-Altenburg	—	1 030 249	1 910 288	49	1 081 116	2 143 586	1 182 552	2 346 149
VII. Anhalt	—	867 941	2 432 646	13	868 054	2 546 962	911 635	2 728 766
VIII. Uebrige Staaten	—	26 792	94 687	4	37 031	121 390	29 931	101 237
Zusammen: Deutsches Reich		17 601 466	44 260 480	604	19 053 026	49 768 838	20 554 885	54 111 834

und die sich dauernd steigernde Beliebtheit der Presskohlen in den grossen Städten eine Zahlenreihe, welche den Empfang Berlins an verschiedenen Brennmaterialien in auf einander folgenden Jahren darstellt (Preissig, a. a. O. S. 168):

Jahr	Steinkohle (schlesische, englische, westphälische und sächsische)	Braunkohle					
		böhmische		preussische Brikets		Summe	
	t	t	%	t	%	t	%
1879	897 584	165 374	60	123 478	40	288 852	100
1880	1 050 137	153 975	50	153 833	50	307 808	100
1881	1 018 854	183 607	48,86	192 172	51,14	375 779	100
1882	1 023 525	151 393	41,72	211 468	58,28	362 861	100
1883	1 022 208	155 995	38,15	252 833	61,85	408 828	100
1884	1 064 607	152 914	34,20	294 097	65,80	447 011	100
1885	1 139 571	184 864	35,92	329 748	64,08	514 612	100
1886	1 190 570	156 076	29,21	378 129	70,79	534 205	100

Untersuchung. Die Feststellung der Zusammensetzung erfolgt bei der Braunkohle nach denselben Methoden, wie bei der Steinkohle.

Ueber Heizwerthbestimmungen siehe den Abschnitt „Heizung und Wärmemessung", über Braunkohlenschweelerei und -Theerdestillation siehe den Abschnitt „Braunkohlentheer".

Wirthschaftliches. Die Braunkohlenförderung betrug

im Jahre	in Deutschland		in Oesterreich	
				davon in Böhmen
	t	M.	t	t
1860	4 382 700	13 224 000	—	606 635
1870	7 605 200	22 053 000	—	1 883 737
1880	12 144 500	36 710 000	8 420 647	6 186 649
1890	19 051 322	49 769 000	15 329 057	12 190 932
1891	20 536 625	54 165 828	16 183 076	12 956 304
1892	20 977 931	57 747 277	16 190 275	13 153 998
1893	21 567 218	55 003 015	16 815 955	13 548 093
1894	22 103 446	53 150 798	17 332 538	14 038 881
1895	24 713 198	58 246 611	—	—

Die gesammte Förderung des Deutschen Reiches vertheilte sich auf die einzelnen Staaten, wie in der Tabelle auf S. 38 angegeben.

Der Beitrag der einzelnen Kronländer an der österreichischen Braunkohlenproduktion betrug:

	1890	1892
Böhmen	79,53 %	81,25 %
Steiermark	14.82	13,41
Oberösterreich	2.47	2,24
Krain	0,96	0.84
Mähren	0.69	0.69
Istrien	0.48	0,54
Kärnthen	0,44	0,42
Dalmatien	0,35	0,33
Tirol	0,19	0,15
Galizien	0.05	0.12
Niederösterreich	0,02	0,01
Schlesien	0,00	0,00

Die Braunkohlenbilanz Deutschlands stellte sich für die letzten Jahre in Tonnen:

	1890	1891	1892	1893
Produktion	19 051 322	20 536 625	21 171 857	21 567 218
Einfuhr	6 506 414	6 805 581	6 701 309	6 705 672
	25 557 736	27 342 206	27 873 166	28 272 890
Ausfuhr	18 482	17 285	18 582	22 757
Mithin der Verbrauch	25 539 254	27 324 921	27 854 584	28 250 133

	1894	1895
Produktion	22 064 575	24 713 198
Einfuhr	6 868 161	7 181 050
	28 932 736	31 894 248
Ausfuhr	20 444	18 814
Mithin der Verbrauch	28 912 292	31 875 434

Danach ergiebt sich ein Verbrauch pro Kopf der Bevölkerung (auf eine Bevölkerung von 49,5 Millionen berechnet) von

1890	1891	1892	1893	1894	1895
515,9	552,0	562,7	570,7	584,0	643,9 kg

Der Durchschnittswerth von einer Tonne Braunkohlen stellte sich für Deutschland in denselben Jahren auf:

2,61	2,63	2,76	2,55	2,40	2,35 Mark

Literatur. Zincken, Die Physiographie der Braunkohle (Hannover 1867). — Derselbe, Ergänzungen zum vorigen Werk (Halle 1871). — Preissig, Die Presskohlenindustrie (Freiberg i. S. 1887). — Vollert, Der Braunkohlenbergbau im Oberbergamtsbezirk Halle und in den angrenzenden Staaten. Festschrift zum Bergmannstage (Halle a./S. 1889). — Eberdt, Die Braunkohlenablagerungen in der Gegend von Senftenberg. B. H. Z. 1895. 1.

Steinkohlen.

Geschichte. Die Steinkohlen, heute die Grundlage unserer gesammten technischen und industriellen Entwickelung, spielen diese Rolle erst seit wenig mehr als hundert Jahren, wenngleich sie schon vor langen Zeiträumen als Brennmaterial in Benutzung waren.

Zum ersten Male wird fossiler Kohlen von Theophrast (238 v. Chr.) Erwähnung gethan, der mit nachstehender Beschreibung freilich mehr an Braunkohlen zu denken scheint: „Unter den zerbrechlichsten Steinen giebt es einige, die, wenn man sie ins Feuer bringt, wie angezündete Kohlen werden und lange so verbleiben. Von dieser Art sind diejenigen, die man in den Bergwerken der Gegend von Bena findet, und die durch die Fluthen dahin geführt worden; sie fangen Feuer, wenn man glühende Kohlen darauf wirft und brennen fort so lange man mit Blasen anhält, darnach erlöschen sie, können sich aber von neuem entzünden. Auf diese Art dauern sie sehr lange; ihr Geruch aber ist sehr unangenehm. Auf dem Vorgebirge Erineas findet man einen Stein, welcher demjenigen gleich ist, den man in der Gegend von Bena antrifft; wenn man ihn brennt, so duftet er einen Harzgeruch aus und lässt eine Materie, ohngefähr wie erkaltete Erde, zurück. Diejenigen Steine, die man Kohle nennt und für den häuslichen Gebrauch gewinnt, sind erdartig. Sie brennen und entzünden sich wie Holzkohlen. Man findet sie in Ligurien, wo auch der Bernstein gegraben wird, und zu Elis auf den Bergen, über welche man nach Olympia geht. Ihrer bedienen sich die Schmiede."

Die Werke der späteren griechischen und römischen Schriftsteller enthalten nur seltene und kurze Andeutungen über mineralische Kohlen, deren Anwendung daher in jenen Zeiten jedenfalls nur eine geringe gewesen sein kann.

Dagegen scheint in China schon sehr früh ein regelmässiger Steinkohlenbergbau bestanden zu haben, denn nach Marco Polo's aus dem 13. Jahrhundert stammenden Berichten fand dieser Reisende dort schon eine ausgedehnte Verwendung von Mineralkohlen vor. Er beschreibt aus Nord-China „einen Stein, den man aus den Bergen gräbt. Wenn er angezündet wird, brennt er wie Kohle und hält die Hitze weit besser als Holz. Abends spät legt man ihn aufs Feuer und Morgens findet man ihn noch brennend".

In Deutschland hat man bis jetzt noch keine Spuren früher Benutzung der fossilen Brennmaterialien nachweisen können, vielmehr spricht der Umstand, dass gerade in der Nähe des kohlenreichen Ruhrbeckens die ältesten Schlackenhalden einstmaliger Eisenindustrie sich auf den Höhen der Berge befinden, wo man auf das Holz der Wälder als Heizmaterial angewiesen war, gegen die Annahme einer solchen.

Für England hingegen legen die auf verschiedenen Kohlenfeldern gefundenen uralten Baue mit Geräthen aus Feuerstein und aus Eichenholz ohne jegliche Metallbestandtheile den Schluss nahe, dass dort schon Kohle gewonnen wurde zu Zeiten, wo Eisengeräthe noch unbekannt waren. Wie weit die Periode dieser ältesten Kohlengewinnung zurückgelegen haben möge, lässt sich ungefähr daran ermessen, dass Lyell das Alter eines an der schottischen Küste im Thone aufgefundenen Stückes von einem aus Cannelkohle gefertigten Ornament nach der Schicht, in der es lag, auf ca. 5000 Jahre schätzt (Lyell, Antiquity of man. S. 55). Dass man zur Zeit der Römerherrschaft in Britannien die Kohle ebenfalls gekannt und verwandt habe, ergiebt sich aus den Kohlenschlacken, die in den Ruinen römischer Ansiedlungen in Durham, Northumberland, Lancashire etc., sowie im Kamine

einer römischen Villa zu Worcester sich vorfanden. Selbst die Ueberreste römischer Bergwerke hat man nach Hull in den eigenthümlichen bienenkorbartigen Hohlräumen mit verbindenden Gängen zu sehen, die in den Flötzausstrichen bei Wigan in Lancashire enthalten sind. Eine weitere Verbreitung über die nähere Umgebung der Fundorte hinaus scheint nicht stattgefunden zu haben, wie man auch schon aus dem Fehlen eines eigenen Ausdrucks für Kohle in jener Zeit geschlossen hat. Das erscheint auch als leicht erklärlich im Hinblick darauf, dass die nur an den Ausstrichen der Flötze, d. h. nahe an der Erdoberfläche gewonnene Kohle stark zersetzt und daher geringwerthig sein musste, also den damals noch sehr reichen Vorräthen an vorzüglichem Brennholz keine ernstliche Konkurrenz bereiten konnte.

In den folgenden Jahrhunderten scheint überhaupt das Heizen mit Steinkohle wieder völlig in Vergessenheit gerathen zu sein und erst gegen Ende des ersten Jahrtausends unserer Zeitrechnung begann die Gewinnung derselben ziemlich gleichzeitig in England und auf dem Kontinent im Eisenrevier von Zwickau, um sich von da an stetig zu verbreiten und der heutigen Höhe zuzustreben.

Als älteste historische Urkunde birgt die Chronik der Abtei von Peterborough aus dem Jahre 852 die Mittheilung, dass ein Lehnsmann dieses Klosters ausser anderen Dingen jährlich 60 Ladungen Holz und 12 Ladungen Kohlen zu liefern verpflichtet worden sei. In das 11. Jahrhundert scheinen die ersten Versuche zum Abbau der belgischen Ablagerungen zu fallen, bald darauf dürfte der Betrieb in den benachbarten Becken an der Inde und Worm aufgenommen sein, wo das in einem Ausläufer der Wormmulde gelegene Steinkohlenbergwerk der Abtei von Klosterrath (Rolduc) bei Herzogenrath nach der Chronik dieses Klosters schon im Jahre 1113 in Thätigkeit war. Dieser Betrieb wurde dann bis 1795 ununterbrochen in der Gemeinde Kirchrath fortgesetzt. (Büttgenbach, Glückauf **1893**. 1496). Zu Plenvaux bei Lüttich sollen 1199 Steinkohlen aufgefunden und seit 1213 abgebaut sein; von dem Namen des Hufschmiedes Hullos, der sich um die Einführung damals verdient machte, leitet man die französische Bezeichnung „houille" für Steinkohlen ab. Nach einer Urkunde von 1239 übertrug Heinrich III. von England das Recht des Bergbaus an die Bürger von Newcastle für die damals höchst bedeutende Summe von 100 £. Auch die Lager von Schottland und Wales wurden 1291 dem bergmännischen Betriebe erschlossen und der Gebrauch des neuen Heizmaterials verbreitete sich bald in dem Maasse, dass vielerlei Belästigungen daraus entstanden. Denn man kann sich denken, dass die immer noch vorzugsweise den obersten Parthien der Flötze entnommenen und auf unvollkommenen Heizvorrichtungen verbrannten Kohlen starken Qualm entwickelten, der die Luft weithin verschlechterte. Daraufhin erliess schon 1306 König Eduard I auf Veranlassung des Parlaments ein Verbot gegen die Benutzung der „Seekohle", wie die Steinkohle von Newcastle damals bezeichnet wurde, und wies die Bewohner Londons und seiner Vorstädte bei harter Strafe an, nur Holz zu feuern. Kaum 20 Jahre später führten jedoch wieder zahlreiche Schiffe eben diese Newcastler Kohle nach London und sogar in den königlichen Palast selbst.

Nun mehren sich auch die Nachrichten über Steinkohlengewinnung in den Ländern des europäischen Kontinents. Ins 14. Jahrhundert fällt der Beginn des Betriebes im Ruhrbecken und auch schon eine Verordnung des Zwickauer Magistrats gegen die Luftverpestung durch den Kohlenrauch, deren sich die Schmiede schuldig gemacht hatten. Im 15. Jahrhundert wird beim Schürfen auf Kupferschiefer das Wettiner Kohlenbecken erschlossen, im 16. beginnt der Bergbau im Plauen'schen Grunde, von 1594 datirt die erste urkundliche Erwähnung schlesischer Kohle. Der Beginn französischer Steinkohlenbergbaue in St. Etienne fällt in den Anfang des 17., der im Saarbrückener Gebiet in die Mitte des 18. Jahrhunderts, gegen dessen Schluss die erste böhmische Steinkohle im Brandeisl-Rapic-Kladnoer Revier erschlossen wurde. Erst in dieser Epoche beginnt auch ein wirkliches Bedürfniss nach diesem Material sich geltend zu machen. Das Aufblühen der Industrie und des Hüttenwesens, der die Handarbeit mehr und mehr zurückdrängende Maschinenbetrieb nebst der zunehmenden Verringerung des Holzbestandes und vor allem anderen die Einführung der Dampfmaschine bildeten einerseits die Ursache zu einem sich stets vergrössernden Bedarf an Heizmaterial, während sie andererseits durch die Vervollkommnung der Gewinnungs- sowie auch der Transportvorrichtungen eine dauernde Erweiterung des Absatzgebietes und damit den von Jahrzehnt zu Jahrzehnt sich steigernden Aufschwung in der Verwendung dieses vornehmsten Brennstoffes der Neuzeit herbeiführten.

Entstehung. Ueber Ursprung und Bildungsweise der Steinkohlen sind in früheren Zeiten die abweichendsten und theilweise geradezu widersinnige Ansichten ausgesprochen und geglaubt worden. So erklärte Georg Agricola (1544) sie für verdichtetes Erdöl, welche Meinung selbst in diesem Jahrhundert noch in Webster und Boutigny ihre Vertreter fand; letzterer meinte, die als erdölähnliche Masse zur Erde gefallene Steinkohle sei durch Bäche den Niederungen zugeführt und dort fest geworden. In einem 1796 anonym erschienen Werke (Beschreibung der ältesten Veränderungen des Erdkörpers, wie auch der Entstehung der Steinkohlen und des Basaltes durch Vulkane. Leipzig 1796) wird sie für ein Umwandelungsprodukt vulkanischer Auswürfe und Laven erklärt und angenommen, auch andere Basalte und Laven, besonders die des Aetna und Vesuv, würden gleichfalls mit der Zeit diese Umwandelung erleiden. In den „Elements of Mineralogy" (1794 bis 1796) des bedeutenden englischen Mineralogen Kirwan werden die Steinkohlen ebenfalls noch dem Mineralreiche zugerechnet und ihre Entstehung von der Verwitterung und Zersetzung der Urgebirge, besonders des Porphyrs, Granits, Kieselschiefers und der Hornblende, hergeleitet. Noch in unserem Jahrhundert findet sich die Ansicht vertreten (Nep. Fuchs, Ueber die Theorie der Erde. Gelesen 1837, veröffentl. 1844. — Andreas Wagner, Geschichte der Urwelt, 1844), aller in den Kohlen und Erdharzen sowie sonst noch in der Erde enthaltene Kohlenstoff stamme nicht von Organismen, sondern von der „überflüssigen Kohlensäure" und die in Steinkohlen und Anthracit aufgefundenen Spuren pflanzlicher Organismen seien zufällige Einschlüsse, die nur zerstreut und bruchstückweise in der Kohlenmasse aufträten, obgleich schon in der ersten Hälfte des 18. Jahrhunderts J. J. Scheuchzer aus diesen von ihm zuerst beobachteten Pflanzenresten auf die Bildung der Kohlen aus Pflanzen geschlossen hatte. Daneben wurde von vielen Forschern der Zusammenhang von Kohlen mit bituminösen Körpern betont, da man gefunden hatte, dass sich ein erdölartiges Destillat aus Steinkohle erhalten lässt. Buckland sah daher (1822) die Kohlen als mit Bitumen getränkte Erdschichten an, Voigt (Versuch einer Geschichte der Steinkohlen, der Braunkohlen und des Torfes, Weimar 1802) legte eine Umwandlung des Holzes in Bitumen und für die Kohle in Gängen die Verdichtung des translocirten Bitumens zu Grunde.

Unseren heutigen Anschauungen kam man näher, als 1778 v. Beroldingen (Beobachtungen. Zweifel und Fragen, die Mineralogie betreffend. Erster Versuch. Hannover 1778.) zuerst die Meinung aussprach, „die Steinkohlen seien aus Braunkohlen, diese aber wiederum aus Torf durch allmälige Umwandlung entstanden, der Torf selbst sei durch Ueberschwemmungen des Meeres angehäuftes Pflanzenmaterial". Anscheinend unabhängig davon erklärte Hutton (Theorie of the Earth. Transact. Royal Soc. Edinburgh 1785) alle Kohlen als aus Pflanzen entstanden, deren einzelne Arten zu bestimmen dann auch schon Williams (Naturgeschichte des Steinkohlengebirges. Dresden und Leipzig 1798) versuchte.

Während sich seitdem die Ansicht, dass das Urmaterial der Steinkohlenlager dem Pflanzenreiche entstamme, mehr und mehr befestigt hat, ist die Frage, ob es sich um Land- oder Meerespflanzen handelt, bis in die neueste Zeit viel umstritten worden. Parrot (Physik der Erde, 1845. **3.** 124.) war der Urheber, Robert (Bl. géol. **13.** 24.), Bischof (Lehrbuch der chem. und physikal. Geologie. 2. Aufl. **1.** 798.) und F. Mohr (Geschichte der Erde, S. 87 ff.) waren die Verfechter der Meinung, dass Meerespflanzen, besonders Fucoiden, durch ihre Ablagerung zur Bildung von Kohlenflötzen den Anlass gegeben hätten. Diese Ansicht hat aber fast alle Anhänger verloren, seit Göppert (Abhandlung, eingesandt als Antwort auf die Preisfrage: Man suche ... darzuthun ob die Steinkohlen aus Pflanzen entstanden sind, welche an den Stellen, wo jene gefunden sind, wachsen etc. Haarlem 1848), Dawson, Bailey und besonders v. Gümbel (Beiträge zur Kenntniss der Texturverhältnisse der Steinkohlen. Sitzungsber. d. k. bayer. Akad. d. Wissenschaften. Math.-phys. Klasse **1883.** 111) die Steinkohlenpflanzen eingehend untersuchten und ihren Arten nach als Landbewohner feststellten; dem letzteren gelang es, durch Behandlung mit einem Gemisch von Kaliumchlorat und Salpetersäure die umhüllende huminartige Masse aufzulösen und so oder durch langsame und theilweise Einäscherung die pflanzliche Struktur auch der compakteren Kohlenproben sichtbar und der mikroskopischen Untersuchung und Bestimmung zugänglich zu machen.

Die Flora der Steinkohlenlager, wie sie durch diese Arbeiten erforscht worden, deutet auf eine üppige tropische Waldvegetation, in welcher sich Sigillarien und Stigmarien, in manchen Flötzen auch Farrenstrünke (Caulopteris), in

subkarbonischen Lagern Lepidodendren, ferner Coniferen, Cordaiten und Calamiten in reicher Fülle entwickelten.

Ob aber diese Pflanzenmassen in der Mehrzahl der Fälle, und besonders bei den grössten Ansammlungen, an den Orten entstanden und vermodert sind, wo sie heute das Kohlenlager bilden, oder erst durch Flüsse und Meeresströmungen zusammengeschwemmt wurden, ob also autochthone oder allochthone Bildungen vorherrschen, ist eine Streitfrage unter den heutigen Geologen, die ihrer endgiltigen Entscheidung noch entgegensieht. Die ausserordentlich weite Verbreitung vieler Kohlenlager in ebenen Flächen, die Abwesenheit wesentlicher Mengen von beigemischten erdigen Theilen in den Flötzen und die Auffindung fast ganz erhaltener Baumstämme in aufrechter Stellung mit noch im unterliegenden Erdreich haftenten Wurzeln werden besonders von den Verfechtern der autochthonen Bildung hervorgehoben, unter denen ausser v. Beroldingen, dem ersten, der diese Ansicht aussprach, v. Leonhardt, Brongniart, de Beaumont, Göppert, Hutton genannt seien. Dieselben schreiben der Mitwirkung unseren heutigen vergleichbarer Torfmoore bei der Bildung der Steinkohlen eine sehr wesentliche Rolle zu, ohne für einzelne Fälle eine Entstehung aus zusammengeschwemmten Holzmassen zu leugnen. Andererseits wird zur Begründung der allochthonen Bildung darauf hingewiesen, dass nach den mikroskopischen Untersuchungen z. B. die, mächtige Flötze bildende, Glanzkohle nur aus Rinden und Holztheilen von Baumstämmen unter Ausschluss der, bei autochthoner Entstehung zu erwartenden, Wurzeltheile sich zusammengesetzt zeigt; dass ganze Baumstämme auch bei der Verflössung ihre aufrechte Stellung innehalten können und dass ein Hochwald allein selbst nach hundertjährigem Wachsthum eine Steinkohlenschicht von nur wenigen Centimetern Mächtigkeit liefern würde. Diese ursprünglich von Heer und Bischof begründete, von Grand'-Eury (A. Min. **1882. 1.** 99), Fayol (Ueber das Steinkohlengebiet von Commentry. St. Etienne 1886) und de Lapparent (Traité de géologie. Paris 1885) weiter ausgebaute Anschauungsweise findet eine wesentliche Unterstützung in den Darlegungen Ochsenius' (Z. d. d. geol. Ges. **1892. 44.** 84; Glückauf **1894.** 649, 681, 695), der ausführlich die Bedingungen darstellt, unter denen ein weites Wasserbecken, das durch eine flache Barre von einem stark strömenden Flusse geschieden wird, die von diesem mitgerissenen Holzmassen zugeführt erhalten und ohne Vermischung sowohl mit dem leichten Schlamme, als auch mit dem schweren Gerölle des Flusses ablagern kann. Dadurch wird die Möglichkeit allochthoner Entstehung auch für die ausgedehntesten Kohlenlager verständlich gemacht.

Den Vorgang der Verkohlung des aufgehäuften Pflanzenmaterials schildert v. Gümbel (a. a. O. S. 190) in folgender Weise: „Die Steinkohle besteht, abgesehen von den erdigen Beimengungen, aus Pflanzentheilen, welche, selbst in eine kohlige Masse verändert, zugleich in ihren Hohlräumen und in den Zwischenräumen zwischen den einzelnen Pflanzentrümmern eine anfänglich in Lösung befindliche, endlich in unlöslichen Zustand übergegangene humin- oder ulminartige Masse (Karbohumin) aufgenommen haben, so dass das Ganze als amorph und scheinbar texturlos erscheint. Diesen Prozess der Aufnahme ursprünglich löslicher kohliger Materie und der Ablagerung derselben in fester, nach und nach erhärtender Masse, den ich als Inkohlungsprozess bezeichne, vollzog sich in ganz analoger Weise, wie der Verkieselungsprozess (oder Versteinerungsprozess überhaupt), nur mit dem Unterschiede, dass nicht, wie bei dem Verkieselungsprozess, anfangs gelöste und nach und nach in fester Form abgelagerte Kieselsäure, sondern die in den zusammengelagerten Pflanzenmassen reichlich vorhandene und aus den einzelnen Theilen derselben in grosser Menge sich bildende huminartige Substanz abgesetzt wurde. — Die Ausbildung und Umänderung von angehäuften Pflanzen durch diesen Akt der Inkohlung ging ohne wesentlichen Einfluss von grossem Druck und hohem Wärmegrade vor sich. Die Pflanzensubstanz erlitt keine beträchtlich höhere Pressung, als etwa die sein mag, welche auf tiefere Lagen in Torfmooren durch die auflastenden Massen ausgeübt wird. — Ebensowenig können erhöhter Druck und grossartige Komprimirungen als Ursachen der Entstehung verschiedener dem Anscheine nach mehr oder weniger dichter Kohlenvarietäten, wie es Glanz- und Mattkohlen sind, gelten." —

Die grosse Ungleichartigkeit mancher Flötzkörper ist auf wechselnde Verhältnisse zurückzuführen, unter denen die Kohlenbildung erfolgte, und zwar nach v. Gümbel:

1. „Auf die ursprüngliche Verschiedenheit der Pflanzenarten und -Theile, aus deren Anhäufung die Kohle hervorgegangen ist;

2. auf den in chemischer und mechanischer Beziehung verschiedenen **Zustand**, in welchem die Pflanzensubstanzen zur Betheiligung an der Zusammensetzung der Steinkohle gelangten, und

3. auf die Verschiedenartigkeit der **äusseren Verhältnisse**, unter welchen sich die Umbildung der Pflanzensubstanz in Mineralkohle vollzog, wobei die mehr oder weniger beschränkte Einwirkung der Luft, das Entziehen von Wasser, das Austrocknen, der Einfluss der Oberflächenwärme, die Dauer der die Umbildung befördernden Umstände, die Mächtigkeit der angehäuften Pflanzenstoffe unter Anderem besonders in Betracht zu ziehen sein möchten."

Verbreitung. Steinkohlenlager enthalten von den geologischen Etagen unseres Erdkörpers ausser der ihren Namen danach führenden Steinkohlenformation die älteren Schichten des Silur und Devon in Canada und den nördlichen Theilen der Vereinigten Staaten, sowie die alten Rothsandsteinschichten Schottlands, von jüngeren die permischen Schichten in Bayern, triassische in Deutschland, der zum Jura gehörige untere Oolith in Yorkshire, sowie die unteren cretacischen Ablagerungen im nordwestlichen Deutschland. Kohlen von tertiären Lagerstätten, die im Aussehen und Verhalten von denen der vorgenannten sich nicht unterscheiden, werden von den Geologen meist den Braunkohlen zugezählt.

Bei der Betrachtung ihrer geographischen Vertheilung finden wir die bis jetzt ergiebigsten Kohlenfelder in **Grossbritannien**, deren riesige Vorräthe neben dem grossartigen Verbrauche des Inselreiches auch noch einen Theil des Bedarfs kontinentaler Staaten zu decken erlauben. Die Hauptlager finden sich in den Distrikten von **Südwales**, nebst kleinen Becken im **südlichen England**, im nördlichen **Wales** und **Lancashire**, sowie in den grossen central-englischen Becken von **Yorkshire** und **Staffordshire**; in den grossen nördlichen Bezirken von **Northumberland** und **Durham**, dem von **Cumberland** am Solvay-Firth, in den schottischen Feldern am **Clyde**, in **Ayreshire** und am **Firth of Forth**, sowie in den isolirten kleinen Becken von **Irland**. Den gesammten Vorrath des Inselreiches berechnete eine im Jahre 1866 auf Antrag **H. Vivians** vom Parlamente eingesetzte Untersuchungskommission in ihrem vom 27. Juni 1871 datirten Berichte, unter der Voraussetzung, dass in der Regel die Grenze der Gewinnbarkeit bei 4000′ engl. (1220 m) Tiefe liege, nur Flötze von mindestens 12″ engl. (30,5 cm) Mächtigkeit als abbauwürdig zu betrachten seien und die Abbauverluste je nach den örtlichen Verhältnissen auf 30 bis 44% zu veranschlagen seien. Danach stehen an:

	in bekannten Kohlenfeldern	in Gebieten, in denen die Steinkohlenformation von jüngeren Formationen bedeckt ist	im Ganzen
	Millionen engl. Tonnen		
a) bis zu einer Tiefe von 4000′	90207	56273	146480
b) in mehr als 4000′ Tiefe	7321	41144	48465
	97528	97417	194945

oder 198 Milliarden metr. Tonnen. Wenn auch nach **Grenwell** diese Schätzung um 1903 Mill. engl. Tonnen zu hoch ausgefallen ist, treten andererseits wieder die im Jahre 1892 neu entdeckten reichen Lager von **Dover**, deren Zusammenhang mit den belgischen und nordfranzösischen Lagern man jetzt als erwiesen annimmt [1], mit ihren Vorräthen hinzu. **Nasse** berechnet unter Berücksichtigung aller in

[1]) Schon 1826 behaupteten **Buckland** und **Conybeare**, dass die Kohlenlager von Sussex und Somersetshire mit den belgischen und französischen in unterseeischer Verbindung ständen (Prometheus 2. 271).

Betracht kommenden Verhältnisse, dass die vorhandenen Gesammtvorräthe noch 628 Jahre ausreichen oder, wenn nicht — wie er als zweifellos ansieht — schon lange vor dem Herannahen der Erschöpfung eine allmälige Abnahme der Förderung eintritt, im Jahre 2558 erschöpft sein werden.

Die Steinkohlenschätze Deutschlands vertheilen sich auf das niederrheinisch-westphälische oder Ruhrbecken (mit 1923 qkm Flächenausdehnung), das 275 qkm grosse Saarbecken, das Aachener Doppelbecken an Inde und Worm mit fast 100 qkm, das gewaltige oberschlesische (zwischen 4000 und 5000 qkm allein auf preussischem Gebiete), das niederschlesische oder Waldenburger, das Zwickau-Chemnitzer oder erzgebirgische und das Becken des Plauenschen Grundes. Ausser diesen hat Deutschland noch weniger wichtige Vorkommen; so in der Nähe von Ilefeld bei Nordhausen, bei Wettin und Löbejün in der Provinz Sachsen, bei Ibbenbühren in Westphalen, Osnabrück in der Provinz Hannover, bei Manebach und Kammerberg in Thüringen, Stockheim bei Coburg, Erbendorf in Oberfranken, St. Bilt im Elsass und Berghaupten in Baden.

Nasse berechnet, dass nach unseren heutigen Kenntnissen in diesen Lagern noch als gewinnbar vorräthig sind:

an der Ruhr	50,0	Milliarden Tonnen
an der Saar	10,4	„ „
bei Aachen	1,8	„ „
in Oberschlesien	45,0	„ „
in Niederschlesien	1,0	„ „
im Königreich Sachsen . . .	0,4	„ „
in den übrig. kleineren Becken	0,4	„ „
Zusammen	109,0	Milliarden Tonnen.

Die belgisch-nordfranzösischen Kohlenreviere, an das Aachener anschliessend, erstrecken sich in Belgien aus der Gegend von Boulogne bis nach Aachen hin über eine Fläche von etwa 1340 qkm mit den Becken von Mons, Charleroi, Namur und Lüttich. Unter der Voraussetzung, dass die Verhältnisse der belgischen Lager den im benachbarten Wormrevier gefundenen vergleichbar sind, hat man die dort noch gewinnbaren Vorräthe auf 14,7 bis 16,5 Milliarden Tonnen zu veranschlagen, womit eine sich in der heutigen Höhe haltende Jahresförderung noch auf 700 bis 800 Jahre hinaus gedeckt wäre.

An die belgischen schliessen sich in Frankreich die Kohlenfelder von Valenciennes und Anzin; daneben finden wir das erst 1852 entdeckte reiche Becken von Pas de Calais, ferner die von St. Etienne, Alais, Commentry, Blanzy-Creusot, Graissessac, Epinac, Aubin, die Anthracitbecken von Mayenne, Drac und Savoire. Die hier gewinnbaren Vorräthe sind nach Nasse auf ca. 17 bis 19 Milliarden Tonnen zu schätzen, die bei gleichbleibender Förderungsmenge für 700 bis 800 Jahre ausreichen würden.

In Oesterreich-Ungarn bildet das Ostrau-Karwiner Revier die südwestliche Fortsetzung des oberschlesischen, das von Schatzlar-Schwadowitz am Fusse des Riesengebirges einen Flügel des grossen niederschlesischen Beckens. Böhmen enthält ausserdem noch das Kladno-Schlan-Rakonitzer und das Pilsener Becken, Mähren das Rossitz-Osslawaner, Ungarn ausser dem Lager von Orovicza mit den ältesten und bedeutendsten Gruben der österreichisch-ungarischen Monarchie noch einige weniger wichtige resp. weniger entwickelte. Ebenso Galizien und Steiermark.

Russland, das räumlich mächtig entwickelte Kohlenlager besitzt, hat von denselben aber noch nicht den Nutzen gezogen, den sie zu bieten vermögen. Wir finden hier neben dem nach Polen hineinragenden Antheile des oberschlesischen Beckens das Moskauer (23 000 qkm), ferner das neben vorzüglicher Schmiede-, Gas- und Cokeskohle auch Anthracit führende Donetzbecken, welches unter einer Oberfläche von nahezu 30 000 qkm so reiche Lager enthält, dass allein die Ausbeutung seiner oberen Flötze — nach Mendelejeff (vergl. Soc. ch. J. **1890**. 830) — einen Ertrag von 24,5 Milliarden Tonnen geben würde, womit man den Bedarf der ganzen Welt 50 Jahre lang decken könnte. Gewonnen wurden im Jahre 1888 in Polen 2320000 Tonnen, im Donetzgebiet 2 300 000 Tonnen. Ausserdem sind zu erwähnen die Becken von Kiew und Kusnetzk, im Kaukasus, Ural, der Kirgisensteppe, an verschiedenen Stellen Sibiriens,

in Turkestan, auf der Insel Sachalin, die alle noch mehr oder weniger eingehenderer Bearbeitung bedürfen.

Von den übrigen europäischen Ländern, deren heutige Produktion aber für den Welthandel ohne Bedeutung ist, die vielmehr alle für ihren Bedarf auf Import von aussen angewiesen sind, besitzt Spanien Steinkohlenablagerungen hauptsächlich in den Provinzen Asturien, Cordoba und Sevilla mit einer Produktion von 1 210 000 Tonnen im Jahre 1890, Schweden in Schonen, Dänemark auf Bornholm (224 000 Tonnen in 1890), Holland in dem an das Wormbecken anschliessenden Limburger Gebiete von 840 qkm (vergl. Büttgenbach, B. H. Z. **1894**. 361), die Schweiz im Wallis (hauptsächlich anthracitische), die Türkei in Bender-Eregli, dem alten Heraclea an der asiatischen Küste des schwarzen Meeres (jährlich 100 000 Tonnen von grosser Reinheit) und endlich Bulgarien bei Trewna reiche, aber wegen ungünstiger Transportverhältnisse noch unbebaute Kohlenfelder. Auch auf der zur Faröergruppe gehörigen Insel Suderö hat man neuerdings Steinkohlen (Prometheus **7**. 79) und bei Schela in Rumänien ein Anthracitlager aufgedeckt (Prometheus **7**. 158).

In Amerika finden wir in den Vereinigten Staaten eine grössere Zahl reicher Kohlendistrikte, die auch für den europäischen Markt von Bedeutung sind. Ashburner (in D. T. Day, Mineral resources of United States f. **1888**. Washington **1890**. S. 168 ff.) theilt dieselben in solche mit anthracitischer und solche mit bituminöser Kohle (wozu also auch die kleinen Braunkohlenmengen gerechnet sind). Zu den ersteren gehören der Anthracitdistrikt von Pennsylvanien und das Neu-England-Becken mit Graphit und graphitischen Kohlen. Unter die bituminösen Kohlengebiete zählen: Das triassische Kohlenfeld mit dem Richmondbecken in Virginia und den Lagern längs der Flüsse Deep und Dan in Nord-Carolina mit 2880 engl. Quadratmeilen Fläche; das appalachische Feld, vom Staate New-York bis zum Staate Alabama reichend und über 64 395 engl. Quadratmeilen sich erstreckend; das nördliche Feld im Centrum des Staates Michigan von 6700 engl. Quadratmeilen; das centrale Gebiet von Indiana, Illinois und Kentuky (47 250 engl. Quadratmeilen); das westliche, westlich des Mississippi und östlich vom Felsengebirge in Iowa und Missouri (98 700 engl. Quadratmeilen); das Gebiet des Felsengebirges; das pacifische Gebiet mit Washington, Oregon und Californien. Unter Berücksichtigung der Bevölkerungszahl und ihres voraussichtlichen Wachsthums kommt Nasse (Die Kohlenvorräthe der europäischen Staaten. Berlin 1893. S. 47) zu dem interessanten Ergebniss, dass auch diese grossartigen Lager, so weit man sie heute kennt, für den eigenen Konsum des Landes nicht länger als noch ca. 650 Jahre ausreichen würden, so dass also die Dauer der industriellen Höhe in den Vereinigten Staaten von Amerika durch die Kohlenschätze nicht in höherem Maasse gesichert ist, als in den Ländern Mitteleuropas.

Canada besitzt Kohlenminen in Neu-Schottland, wo 1890 2719478 Tonnen gefördert wurden, Mexico besonders im Staate Coahiula, wo sie ausgebeutet werden (Eng. Min. J. **1894**. 535), und neuerdings sind gute Kohlen auch in Neu-Braunschweig gefunden (nach Ch. Z. **1893**. 246). Die in anderen amerikanischen Staaten wie Brasilien (Desterro, St. Catharina), Bolivia, Argentinien vorhandenen Lager sind wirthschaftlich noch ohne Bedeutung.

In Asien besitzt, wie schon oben erwähnt, das Chinesische Reich den ältesten Steinkohlenbergbau und auch hinsichtlich des Reichthums seiner Lager behauptet es wenigstens den zweiten Platz der Welt. Dieselben liegen hauptsächlich in den Provinzen Hunan, Schansi, Schensi, Kansu und Honan, sowie den Gebieten von Sz'tschwan, Kweichan und Jünan, erstrecken sich nach v. Richthofen (s. Toula, Die Steinkohlen. S. 108) über zusammenhängende Flächen bis zu 100 000 engl. Quadratmeilen und enthalten sowohl Anthracit, als auch bituminöse Kohlen. In Persien finden sich Steinkohlen an vielen Orten, besonders im Elbursgebirge und in der Umgebung von Teheran; die letztgenannten Lager werden auch in primitiver Weise ausgebeutet (Stahl, Ch. Z. **1893**. 1596).

In Ostindien giebt es reiche Kohlenfelder nordwestlich von Calcutta, sowie bei Warora im Wardhathale und in Assam im oberen Brahmaputrathal (B. H. Z. **1890**. 378); Japan (Soc. Ch. J. **1889**. 657) enthält ausser Gruben unweit von Tokio noch kürzlich aufgefundene grosse Kohlenfelder auf den Inseln Kiusiu und Jesso. Ein Lager auf Cuba (Prometheus **1**. 61) ist neuerdings entdeckt worden.

Afrikas Vorräthe lagern im Caplande, in Natal, dem Oranje-Freistaate, Basutolande und in Transvaal und werden als sehr reich geschildert; Australiens in Victoria, Neu-Südwales sowie auf Neu-Seeland und Neu-Caledonien (Prometheus 3. 158).

Eigenschaften. Die Stein- oder Schwarzkohlen finden sich auf den Lagerstätten in — je nach dem Streichen der geologischen Schichten mehr oder weniger — horizontalen Flächen, den Flötzen, deren Dicke oder Mächtigkeit von wenigen Millimetern bis zu 30 m und mehr beträgt; als untere Grenze der Bauwürdigkeit gilt je nach den Verhältnissen eine Mächtigkeit von 0,30 bis 1,0 m. Die Flötze finden sich meistens zu mehreren über einander, oft in grosser Zahl; so liegen in Oberschlesien an einzelnen Stellen deren über 30, bei Aachen einige 40, in Westphalen bis zu 70, bei Lüttich 85, in Lancashire selbst 120 über einander; im allgemeinen steht die Mächtigkeit der Einzelflötze aber im umgekehrten Verhältniss zur Zahl derselben. Auch die horizontale Ausdehnung bewegt sich zwischen sehr weit gesteckten Grenzen; sie steigt bei einigen westphälischen Flötzen auf 8 bis 10 Quadratmeilen, während eines der ausgedehntesten Flötze, das von Low Main Coal im Kohlenfelde von Newcastle und Durham in einer Länge von 8,5 geogr. Meilen bekannt ist und bei einer durchschnittlichen Breite von 3 bis 3,5 geogr. Meilen also eine Fläche von 25 bis 30 Quadratmeilen einnimmt. In den grossen Kohlenfeldern am Ohio in Nordamerika findet sich nach Lyell sogar ein Flötz, welches eine elliptische Fläche von 56 geogr. Meilen Länge und 25 geogr. Meilen Breite d. h. von 690 Quadratmeilen Inhalt bedeckt.

Das diese Flötze bildende Material ist eine dunkelbraune bis sammetschwarze, undurchsichtige, höchstens in kleinen Splittern durchscheinende, amorphe Masse von Glas- bis Fettglanz und muscheligem Bruch; die Härte liegt bei 2 bis 2,5, das spez. Gew. bei 1,2 bis 1,7 und die chemische Zusammensetzung bewegt sich, abgesehen von Aschen- und Schwefelgehalt, zwischen 55 bis 98% Kohlenstoff, 1,75 bis 7,85% Wasserstoff, 0 bis 38% Sauerstoff und 0 bis 2% Stickstoff. Einander nahestehende Stein- und Braunkohlensorten werden geologischerseits nur nach dem Alter der Schichten, in denen sie lagern, unterschieden; für technische Zwecke geben Zusammensetzung und Verhalten für diese Unterscheidung den Ausschlag, wodurch manche Tertiärkohle als Steinkohle charakterisirt wird, während umgekehrt solche von geologisch viel älterer Lagerstätte ihren Eigenschaften nach zu den Braunkohlen gezählt werden muss. Einige Reaktionen, auf welche solche Unterscheidungen sich stützen, wurden schon im Abschnitt „Braunkohle" erwähnt, hier sei noch das von Wiesner (M. **1892**. 371) studirte verschiedene Verhalten der Kohlensorten gegen Chromsäure angeführt. Danach ist wesentlicher Bestandtheil der Braunkohle eine Substanz, die selbst in Form kleiner Splitter braun und durchscheinend ist, durch Chromsäuregemisch farblos wird und dabei häufig einen histologisch nicht mehr bestimmbaren Gewebsdetritus zurücklässt, der die Reaktionen der Cellulose zeigt, der Chromsäure aber auch auf die Dauer nicht widersteht. Anthracit besteht der Hauptsache nach aus einer durch das Chromsäuregemisch bei gewöhnlicher Temperatur so gut wie nicht zerstörbaren schwarzen Substanz (amorphem Kohlenstoff) nebst einem tiefbraunen, durchscheinenden Körper, der von der Chromsäure langsam oxydirt wird, dabei aber keine Cellulose zurücklässt. Das Verhalten der Steinkohle ist wie das eines Gemenges von Braunkohle und Anthracit, es bleibt einerseits amorpher Kohlenstoff, andererseits Cellulose zurück. Nach Benedikt und Bamberger (M. **11**. 260) ist die Bestimmung der sogen. Methylzahl nach Zeisel's Verfahren anwendbar, um den Grad der Karbonisation zu erkennen. Sie erhielten für Lignit von Wolfsberg die gleiche Methylzahl wie für Holz, 24,4, für Braunkohle von Grünlass bei Elbogen 2,7, für englische Steinkohle 0,0.

Die einzelnen Flötze, besonders jüngerer Lager, erscheinen vielfach dem Auge mehr oder weniger ungleichartig, deutlich „differenzirt", aus mehreren nach Textur und Glanz von einander verschiedenen Bestandtheilen zusammengesetzt. Als solche, meist auch in ihrer chemischen Zusammensetzung von einander abweichende, „Kohlenarten" unterscheidet man nach Muck:

Glanzkohle von tiefschwarzer Farbe, lebhaftem Glasglanz, meist grosser Sprödigkeit und ausgezeichneter Spaltbarkeit. Dieselbe findet sich in allen Etagen, bildet oft einen grossen Bruchtheil der unteren Schichten, ist meist aschenärmer, als die anderen Kohlenarten und giebt höhere Cokesausbeuten. Eine nur in der Textur davon abweichende Abart ist die „blätterteigartige" Kohle. Die Glanzkohle

enthält selten unter 80 %, zuweilen weit über 90 % und bei sehr anthracitischen Kohlen wohl 98 % Kohlenstoff.

Anthracit, ohne scharfe Unterscheidung von der gewöhnlichen Steinkohle, vielmals durch allmälige Uebergänge sowohl der äusseren Eigenschaften, wie der prozentischen Zusammensetzung mit derselben verbunden, ist eine sehr kohlenstoffreiche, sehr wenig flüchtige Bestandtheile abgebende und daher mit geringem Rauch und Geruch verbrennende Glanzkohle, stets vollkommene Sandkohle mit einer mehr grau-schwarzen oder röthlich-schwarzen Farbe und etwas metallischem Glanze. Der typische Anthracit zeigt gewöhnlich viel weniger deutliche Schichtung, als die übrigen Mineralkohlen, ist gegen Reagentien ungleich widerstandsfähiger und lässt oft bunte Anlauffarben auf der Oberfläche beobachten. Der sogen. „stängelige“ Anthracit (Stangenkohle) ist durch Hitze auf der Lagerstätte veränderte Kohle, also ein natürliches Vercokungsprodukt derselben.

Mattkohle, neben der Glanzkohle die häufigste Kohlenart, bildet fast nirgends den alleinigen Bestandtheil eines Flötzkörpers, kommt in inniger Verwachsung mit Glanzkohle vor, in dünnen Lagen mit derselben wechselnd und dadurch oft ein gestreiftes Ansehen erhaltend, was ihr auch den Namen „Streifkohle“ eingetragen hat. Von der Glanzkohle unterscheidet sie sich: durch geringeren (höchstens matten Fett-) Glanz, grau-schwarze bis bräunlich-graue Farbe, grössere Festigkeit, die selbst zu einer gewissen Zähigkeit wird, völligen Mangel an Spaltbarkeit und unebenen bis muscheligen Bruch. Chemisch ist sie im Durchschnitt ärmer an Kohlenstoff, reicher an Sauerstoff und an Wasserstoff, besonders „disponiblem“ (s. unten), und giebt dementsprechend viel geringere Cokesausbeuten; auch ihr Aschengehalt ist meistens ganz erheblich höher.

Cannelkohle (cannel oder candle coal) oder Parrotkohle ist eigentlich (wenigstens makroskopisch) als eine Mattkohle aufzufassen, auf die wegen fehlender Glanzkohlenstreifen die Bezeichnung „Streifkohle“ nicht mehr passt. Sie bildet häufig schwache Schnüre (dünne Schmitzen), aber auch nicht selten mächtige Bänke oder Packen in Glanz- und Streifkohle, besitzt ebenen bis flachmuscheligen, oft an mattgeschliffenes Ebenholz erinnernden Bruch und geringe Sprödigkeit, wodurch sie zersprengbar und politurfähig wird, und grau- bis sammet-, selten pechschwarze Farbe. Cannelkohlenlager finden sich in verschiedenen englischen und französischen Kohlendistrikten sowie in den Kohlenfeldern an der Saar, der Ruhr und in Böhmen, sie ist aber auch mehrfach mit Brandschiefern verwechselt worden. Chemisch entspricht sie einer an Wasserstoff (besonders „disponiblem“) sehr reichen, an Sauerstoff sehr armen Mattkohle, sie ist leicht entzündlich und brennt, wenn man sie anzündet, mit lebhafter Flamme fort, eine Eigenschaft, die dieser Kohlenart den Namen gegeben hat.

Ausser der eigentlichen Cannelkohle finden sich in jüngeren Formationen Kohlenarten, welche Uebergänge in Glanz- oder Pechkohle darstellen. Dahin gehört einerseits der schwarzglänzende, wegen seiner Zähigkeit eine Bearbeitung durch Schneiden und Drechseln erlaubende Gagat oder Jet im Liasschiefer. Andererseits zählen dazu die mehr oder minder „bituminösen“ Fossile, wie die englische Bogheadkohle (Boghead cannel oder Torbane hill mineral), die böhmische Brettel- oder Blattelkohle, die Murajewna-Gaskohle von Tula und die ähnlichen Produkte von Autun, den Hebriden und einigen anderen Lagerstätten. Diese sind nach Bertrand und Renault (Bl. ind. min. 7. 499; Mem. soc. belge de geol. 7. 45) durch Ansammlung des Thallus einzelner Arten von Gallertalgen entstanden zu denken, so die Bogheads aus verschiedenen Algenarten, die Sumpfkohle von Autun aus Pila bibractensis, die Kherosene Shale von Neu-Südwales aus Reinschia australis, die Torbanitkohle aus einer anderen Pila-Art. Diese Arten gelten nicht als eigentliche Steinkohlen, geben bei der trockenen Destillation einen wesentlich aus Paraffinverbindungen bestehenden Theer und bilden wegen ihres Reichthums an flüchtigen Bestandtheilen[1]) ein sehr werthvolles Material für die Gasbereitung, wo sie gleich der echten Cannelkohle als Zusatz zur Erhöhung der Leuchtkraft des Produktes dienen.

Pseudo-Cannelkohle ist äusserlich der vorigen so ähnlich, dass sie oft für diese gehalten wird. Doch unterscheidet sie sich von derselben sehr wesentlich, sowohl durch höheren Gehalt an Kohlenstoff und niedrigeren an Sauerstoff und — gesammtem, „disponiblem“ und „gebundenem“ — Wasserstoff, als auch durch reichere Cokesausbeute; überhaupt ist sie als Gaskohle nicht zu verwerthen.

---

[1]) Bis zu 70 % der aschefreien Substanz.

Durch zunehmenden Aschengehalt gehen die Hauptkohlenarten (Glanz- und Mattkohle) über in

Brand- oder Kohlenschiefer, mit Kohlensubstanz mehr oder weniger imprägnirte Thonschiefer von grau- oder bräunlich-schwarzer bis reinschwarzer Farbe. Die Brandschiefer geben in der Regel eine relativ geringe Cokesausbeute, oder, auf aschenfreie Substanz bezogen, beim Glühen mehr flüchtige Bestandtheile als die Kohlen, mit denen sie zusammen vorkommen, was in ihrem besonderen Reichthum an „disponiblem“ Wasserstoff begründet ist.

Faserkohle, auch „mineralische Holzkohle“ und „faseriger Anthracit“ genannt, zeigt deutliche Pflanzenstruktur und enthält bisweilen selbst erkennbare Stengelfragmente von Calamarien und Coniferen. Sie bildet meist nur dünne Lagen unter 1 cm Mächtigkeit, ist grau- bis sammetschwarz, seideglänzend und abfärbend, stets vollkommene Sandkohle und giebt hohe Cokesausbeute.

Die Verschiedenheiten dieser einzelnen Kohlenarten scheinen sich daher zu schreiben, dass verschiedene Pflanzenarten und Pflanzentheile zu ihrer Bildung gedient haben. Das lässt sich nach v. Gümbel erkennen:

Bei der Glanzkohle durch das Vorherrschen von Rinden- und Holztheilen neben Blättern;

bei der Mattkohle durch die Häufigkeit von Blattorganen, besonders Epidermalgebilden und weniger derben Pflanzentheilen;

bei der Cannelkohle durch das konstante Auftreten von Kügelchen und Häutchen, die man gewöhnlich als „Sporen“ bezeichnet und neben algenartigen Klümpchen in ganz ausserordentlicher Häufigkeit vorfindet.

Bei der Pseudo-Cannelkohle dagegen fehlen die für die echte Cannelkohle charakteristischen „algenartigen Gebilde“ gänzlich, wodurch also ein wesentliches unterscheidendes Merkmal für beide Kohlenarten gegeben ist.

Die Brandschiefer schliessen sich ihrer Mikrostruktur nach enger an die Mattkohle als an echte Cannelkohle an, deren charakteristische Einlagerungen den Brandschiefern fehlen.

Die Faserkohle, deren ausgesprochen holzähnliche Pflanzenstruktur auf ihre Abstammung von baumartigen Pflanzen schliessen lässt, dürfte durch einen eigenthümlichen Vermoderungsprozess entstanden sein, worauf die so gebildeten Pflanzentrümmer dem übrigen Kohlenmaterial zugeführt wurden.

Für den Anthracit endlich, dessen grosse Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agentien die Anwendung der bei den anderen Kohlensorten erfolgreichen Untersuchungsmethode ausschloss, konnte v. Gümbel durch Einäscherung ebenfalls das Vorhandensein wohlerhaltener Zellen und Gefässe, wie sie sich im Holzgewebe finden, nachweisen.

Als accessorische Bestandtheile befinden sich ausserdem in vielen Steinkohlen kleine Mengen durch organische Lösungsmittel ausziehbarer sogen. harzartiger Bestandtheile, die aus Kohlenstoff, Wasserstoff, meist auch Sauerstoff bestehen und in einzelnen Fällen Stickstoff und selbst Schwefel enthalten. Dieselben sind zum Theil unter den Namen Middletonit, Pyroretin, Reussinit, Scleretinit, Rosthornit, Anthrakoxen, Guyaquilit beschrieben. Neuere Untersuchungen solcher Körper lieferten Siepmann (Z. B. H. S. **39.** 26), Macadam (Ch. N. **59.** 1) und Watson Smith und Charley (Soc. ch. J. **12.** 221); die letzteren fanden in einer jüngeren Kohle aus den Miikegruben in Japan bis zu 10% einer in Benzol löslichen Substanz, in der Spuren von Pyridin oder Chinolin, sehr geringe Mengen Phenol und aromatischer Kohlenwasserstoffe nachweisbar waren.

Von technischer Bedeutung ist die Eintheilung nach „Kohlengattungen“, zu denen nach Muck die oben besprochenen Kohlenarten etwa in demselben Verhältniss stehen, wie die Mineralien zu den daraus bestehenden Felsarten. Die Unterschiede derselben beruhen auf ihrem Verhalten in der Hitze, welches von dem Gehalt an den bei der trocknen Destillation flüchtigen bituminösen Bestandtheilen abhängig ist und den Werth der einzelnen Gattung für Heizung, Vergasung und Vercokung bestimmt. Dieser Gehalt richtet sich nach dem Grade der mehr oder weniger vorgeschrittenen „Verkohlung“ resp. „Entgasung“, die durch das geologische Alter der Ablagerung, aber auch durch Dicke und Durchlässigkeit der überlagernden Gesteinsschicht bedingt wird. In Uebereinstimmung mit diesen Verhältnissen steht auch die Erscheinung, dass — mit einzelnen wenigen Ausnahmen — die an flüchtigen Bestandtheilen reicheren Kohlen desselben Lagers höheren Flötzen entstammen, als die ärmeren.

Eine Klassifikation der Kohlengattungen nach ihrem Verhalten beim Erhitzen im Tiegel stellte schon Karsten 1836 auf und bezeichnete als Backkohlen

solche, die in der Hitze schmelzen und eine gleichmässig geschmolzene Masse (Cokes) zurücklassen; als Sinterkohlen die, deren Pulver nicht zusammenschmilzt, sondern nur zu einer gleichmässigen, weniger festen Masse sintert, und als Sandkohlen diejenigen, deren Pulver durch Erhitzen gar keinen Zusammenhang erhält. Hiezu wurden später noch Gaskohlen, aus gewissen Back- und Sinterkohlen, gefügt.

Fleck (D. 195. 132) zog die chemische Zusammensetzung mit in Betracht und theilte den gefundenen Gesammtwasserstoff ein in gebundenen, der nöthig ist, um mit dem vorhandenen Sauerstoff (und Stickstoff) Wasserstoff (und Ammoniak) zu bilden, und disponiblen, und begrenzte: Backkohlen mit über 40 Thle. disponiblem und unter 20 Thle. gebundenem Wasserstoff auf 1000 Thle. Kohlenstoff, schwerbackende Gaskohlen mit über 40 Thle. disp. und über 20 Thle. geb., nicht backende Gas- und Sandkohlen mit unter 40 Thle. disp. und über 20 Thle. geb. und Sinterkohlen und Anthracite mit unter 40 Thle. disp. und unter 20 Thle. geb. Wasserstoff.

Doch hat diese Klassifikation sich nicht als allgemein brauchbar erwiesen, ebenso wie spätere Versuche von Gruner (A. Min. 1873. 169. D. 213. 244), Hilt (Z. Ing. 1873. 193; D. 208. 424) u. A., die oben bezeichneten Gattungen zwischen bestimmte Grenzzahlen der Cokesausbeuten einzuschliessen, für Kohlen verschiedener Herkunft sich nicht durchführen liessen.

Nach dem Aussehen der Vercokungsprobe unterscheidet A. Schondorff (Z. B. H. S. 23. 135) und zwar:

die freie Oberfläche des im Platintiegel hergestellten Cokeskuchens zeigt sich:

rauh, feinsandig, schwarz	überall oder doch bis nahe zum Rande locker	I	Sandkohle,
	fest gesintert, nur in der Mitte locker	II	gesinterte Sandkohle,
	überall fest gesintert	III	Sinterkohle,
grau und fest, knospenartig aufbrechend		IV	backende Sinterkohle,
glatt, metallglänzend und fest		V	Backkohle.

Von den Kohlen dieser fünf Gruppen eignen sich die der Gruppe V vorzugsweise für Vercokung, Gaserzeugung und Schmiedefeuerung, und zwar wird man für die Vercokung (und Schmiedefeuerung) Kohlen mit möglichst hoher, für die Gasfabrikation solche mit möglichst niedriger Cokesausbeute zu wählen haben. Backende Sinterkohlen können, wenn auch nicht immer mit gleichem Vortheil, dieselbe Verwendung finden. Gute (an flüchtigen Bestandtheilen reiche) Gaskohlen sind meist wenig blähende Backkohlen oder backende Sinterkohlen (die Cannelkohlen immer), seltener Sandkohlen. Die Kohlen der drei ersten Gruppen eignen sich aber nur zur Flammofen- und Dampfkesselfeuerung, sowie zum Hausbrand. Die Kohlen der Gruppen V und IV besitzen die Eigenschaft, beim Schmelzen sich aufzublähen, in sehr ungleichem Grade.

Neben der grösseren oder geringeren Schmelzbarkeit oder der Nichtschmelzbarkeit war es von jeher auch die beim Verfeuern sich ergebende Flamme, wonach man in der Technik verschiedene Kohlengattungen abzugrenzen pflegte. Man unterscheidet als Hauptgruppen zunächst kurzflammige und langflammige. Die ganz entschieden kurzflammigen sind Sand- und Sinterkohlen, minder kurzflammig manche fetteren, schon backende (halbfette), und langflammig endlich können wiederum sowohl ausgesprochene Sand- und Sinterkohlen, als auch fette sein.

Eine Reihe von Beispielen (s. S. 52 u. 53), auszugsweise einer ausführlichen Tabelle Muck's entnommen, diene zur Erläuterung des Zusammenhangs zwischen der chemischen Zusammensetzung, sowie der Menge und dem Aussehen des erhaltenen Cokes.

Zusammenhang zwischen der chemischen Zusammensetzung der Kohlen und der Menge und Beschaffenheit des erhaltenen Cokes.

Bezeichnung der Gattung	Abstammung	Zusammensetzung der aschenfreien Kohle			Auf 1000 C sind enthalten H			Cokes aus der aschenfreien Kohle %	Beschaffenheit der Cokes	Analytiker
		C %	H %	O u. N %	disponibler	gebundener	Summa			
I. Nicht backende Gaskohlen.	—	—	—	—	—	—	—	—	pulverförmig bis gefrittet	
Deutschland Saarbecken	Durchschnitt der hangenden Flötze von Saarbrücken	75,750	4,870	19,380	32,34	32,33	64,67	58,10	pulverförmig	Gasch
Oberschlesien	Mittel aus 3 Flötzen des Reviers Beuthen	76,380	5,230	18,390	38,41	33,60	72,00	64,11	„	Berggewerkschaftl. Lab. Bochum
England	Kohlen von Hartley (Newcastle)	79,540	5,630	14,830	47,52	23,31	70,83	60,95	gefrittet	Marsilly
II. Backende Gaskohlen.	—	—	—	—	—	—	—	—	gesintert bis schwach gebläht	
Belgien	Flammkohle von Mons, Mittel aus 4 Flötzen	85,200	5,660	9,140	53,05	13,38	66,43	67—89	gut geschmolzen, leicht	Marsilly
Deutschland Westphalen	Cannelkohlenflötz der Zeche Mont Cenis	79,220	6,940	13,840	65,61	21,83	87,44	50,38	gesintert, schwach gebläht	Berggew.Lab.
	Mittel aus 7 Flötzen der Zeche Hannover	82,330	5,080	12,590	41,41	19,07	60,48	65,00	gesintert, mässig gebläht	Berggew.Lab.
Niederschlesien	Mittel aus 34 Flötzen resp. Abbauorten der Glückhilfsgrube	85,130	5,020	9,850	44,52	14,43	58,95	67,60	gut gebacken, weshalb diese Kohlen auch als Cokeskohlen gelten	Richters
	Kohlen von v. der Heydtschacht	87,350	4,690	7,960	42,22	11,40	53,62	73,40		„
England	Kohlen von Wallsend Elgin (Schottland)	85,207	5,845	8,948	55,48	13,85	69,33	53,46	?	aus „Practical Treatise of Coal Mining" von George G. André entnommen
Frankreich	Mittel aus 3 Flötzen Pas de Calais	83,420	5,820	10,760	53,70	16,12	69,32	61—64	gut geschmolzen, leicht	Marsilly
	Kohlen von C[illegible]	[illegible]	[illegible]	11,780	[illegible]	17,72	63,91	63,30	geschmolzen, nicht gebläht	Regnault

III. Fett- oder Back-kohlen	—	—	—	—	—	—	—	—	gutgeschmolzen, mehr oder weniger aufgebläht	
Belgien	Mittel aus 6 Flötzen von Mons	88,660	4,880	6,460	46,00	9,120	55,12	77,80	gut geschmolzen	Marsilly
	Mittel aus 7 Flötzen von Centre	89,090	4,790	6,120	45,12	8,50	53,62	80,25	wenigergeschmolzen	„
Deutschland	Mittel aus 6 Flötzen der Zeche Carolus Magnus	82,319	5,284	12,397	44,15	18,81	62,96	73,88	gut geschmolzen, mässig gebläht	Berggew.Lab.
	Mittel aus 11 Flötzen der Zeche Präsident	88,124	5,264	6,612	50,36	9,37	59,73	77,70	gut geschmolzen, mässig gebläht	„ „
Schaumburg (Wälderthon)	„Schmiedekohle“	86,775	4,798	8,427	43,15	11,92	55,07	83,83	gut geschmolzen, aber bei jeder Temperatur ausserordl. aufgebläht	„ „
England	Fettkohle von Newcastle	89,190	5,310	5,500	51,82	7,70	59,52	69,80	gut geschmolzen	Richters
Frankreich	Mittel aus 5 Flötzen von Denain bei Valenciennes	86,790	5,540	7,670	51,72	11,06	62,78	67,2—65	„ „	Marsilly
IV. Magere bis anthracitische Kohlen.	—	—	—	—	—	—	—	—	schwachgebacken, gesintert bis pulverförmig	
Belgien	Mittel von 8 Flötzen von Charleroy	90,420	4,270	5,310	40,99	7,32	48,31	85—89	gefrittet	Marsilly
Deutschland										
Typische „Esskohlen“ Westphalen	Zeche Hamburg, Flötz I	89,510	4,340	6,150	39,88	8,62	48,50	83,35	?	Berl. Bergak. Finkener
Typische „Esskohlen“ „	„ „ „ II	90,28	4,270	5,440	39,76	7,53	47,29	85,90	?	
Piesberg b. Osnabrück	„Anthracit“	94,004	1,621	4,335	11,42	5,76	17,23	94,03	pulverförmig	Berggew.Lab.
Wurmrevier (Kohlscheid b. Aachen)										
Sinterkohle	Mittel aus 5 Flötzen der Grube „Gemeinschaft“	89,357	4,004	6,639	35,52	9,21	44,80	86,82	mehr oder weniger gesintert	„ „
Sandkohle	Mittel aus den mageren Flötzen des Kohlscheider Beckens	90,766	3,711	5,523	33,17	7,60	40,77	90,28	pulverförmig	„ „
England	„Nixon Navigation Coal“	92,710	4,260	3,030	41,85	4,10	45,16	89,40	dét. Angabe fehlt, wahrscheinl. pulverförmig	Berl. Bergak. Finkener
Amerika	Pennsylvanien	94,890	2,550	2,560	23,50	3,37	26,87	jedenfalls weit über 90 %	unzweifelhaft pulverförmig	aus Percy's Metallurgy entnommen
	„	94,640	2,730	2,460	24,88	3,96	28,84			
China	? (graphitglänzend)	84,280	4,160	11,560	32,27	17,08	49,35	91,46	pulverförmig	Berggew.Lab.
	? (schiefergrau, mattglänzend)	84,390	2,940	12,67	16,00	18,70	34,70	95,09	„	„ „

Für die Bestimmung der Cokesausbeute, die nach obigem für die Beurtheilung des technischen Werthes einer Kohle von besonderer Bedeutung ist, giebt Muck (Chemie der Steinkohle. 2. Aufl. Leipzig 1891) folgende Vorschrift:

Man erhitzt 1 g der fein gepulverten Kohle in einem nicht zu kleinen, mindestens 3 cm hohen, vorher gewogenen Platintiegel bei fest aufgelegtem Deckel über der nicht unter 18 cm hohen Flamme eines einfachen Bunsen'schen Brenners so lange, bis keine bemerkbaren Mengen brennbarer Gase zwischen Tiegelrand und Deckel mehr entweichen, lässt erkalten und wägt. Der ganze Versuch ist in wenigen Minuten beendigt, dabei aber Folgendes wohl zu beachten:

1. Die angegebene Flammenhöhe (18 cm) darf wohl überschritten, aber nicht geringer gewählt werden.
2. Der Platintiegel muss von guter Oberflächenbeschaffenheit sein und während der Erhitzung von einem Dreieck aus dünnem Draht getragen werden.
3. Der Boden des Tiegels darf höchstens 3 cm von der Brennermündung der Lampe entfernt stehen.

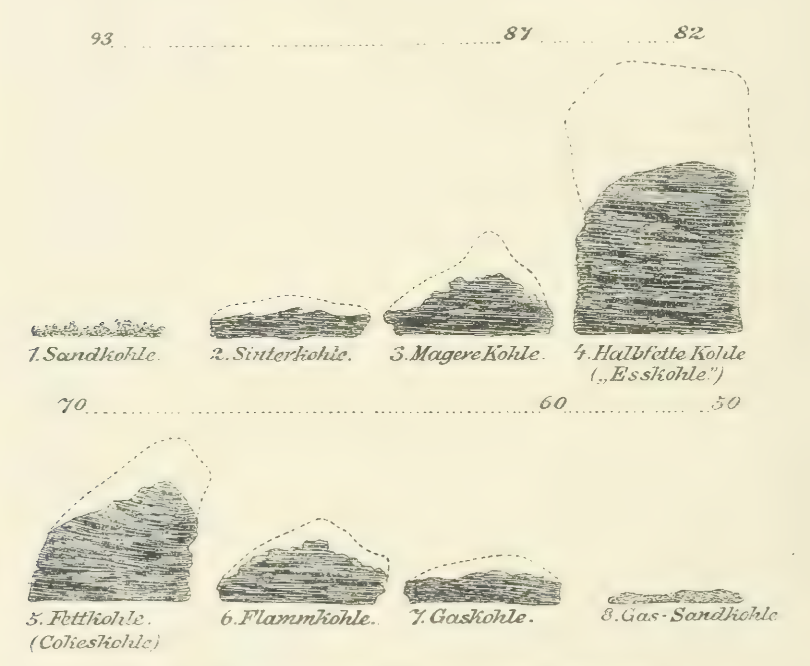


Fig. 19. Cokesrückstände von westphälischen Kohlensorten.

Nur unter Einhaltung dieser Bedingungen erhält man bei derselben Kohle bis auf kleine Bruchtheile eines Prozents übereinstimmende und bei verschiedenen Kohlen (unter Abrechnung der Asche) vergleichbare Ergebnisse.

Man hat frühzeitig erkannt, dass das Erweichen (Backen) mancher Kohlen — das sich in allen Graden, d. h. vom schwächsten Sintern bis zum vollständigen Schmelzen beobachten lässt — nicht eine einfache oder partielle Schmelzung darstellt, vielmehr stets von einer tiefgreifenden Zersetzung der Steinkohlen begleitet ist. Diese Eigenschaft, zu schmelzen oder nicht zu schmelzen, hängt von der An- oder Abwesenheit gewisser Kohlenstoffverbindungen ab, deren genauere Kenntniss sich uns entzieht.

Der Grad, bis zu welchem viele Kohlensorten unter Einwirkung der hohen Temperatur beim Vercoken aufgetrieben werden, „blähen", kann bei manchen Kohlensorten ein sehr verschiedener sein, während er für andere Sorten sich bei wechselnden Temperaturen ziemlich gleich bleibt. Denn der Aufblähungsgrad ist nach Schondorff (Z. B. H. S. 23, 135) von der grösseren oder geringeren Schmelzbarkeit d. h. Leichtflüssigkeit der schmelzenden Kohle resp. dem früher oder später statt-

findenden Erstarren derselben abhängig. Eine bei starkem Erhitzen dünnflüssige Kohle wird überhaupt leicht schmelzbar sein und auch bei schwächerem Erhitzen in einem minder zähflüssigen Zustande sich befinden, als eine schwerer schmelzbare und früher erstarrende. Eine Kohle der letzteren Art wird begreiflicherweise beim Vercoken eine stärkere Aufblähung erleiden.

Erzeugt man absichtlich Cokeskuchen von maximaler Blähung, indem man verschiedene Kohlengattungen oder Kohlenarten einer schwächeren Erhitzung unterwirft — also die oben beschriebene Vercokungsmethode lediglich so abändert, dass man den Abstand zwischen Brennermündung und Tiegelboden von 3 cm auf 6 bis 9 cm erhöht, im Uebrigen aber wie bei normaler Vercokung verfährt —, so sieht man die Blähungsunterschiede sehr scharf hervortreten.

Das Aussehen solcher Cokesrückstände von westphälischen Kohlensorten zeigt Fig. 19 nach Muck. Dabei gelten die ausgezogenen Konturen für die bei normaler d. h. starker Erhitzung erhaltenen Cokeskuchen — die Normalprobe —, die punktirten Konturen für die Cokeskuchen, welche bei schwacher Erhitzung gewonnen sind — für die Blähprobe. Jede einzelne Figur bezeichnet das Vercokungsprodukt von je 1 g Kohle in natürlicher Grösse, die beigeschriebenen Zahlen geben die ungefähre Cokesausbeute an.

Ueber die näheren chemischen Bestandtheile der Steinkohlen ist noch so gut wie nichts bekannt, nur dürfte die früher allgemeine Annahme, dass freier Kohlenstoff — neben sogen. Bitumen — darin enthalten sei, heute als unzulässig zu verwerfen sein.

Wenn auch Baltzer's Sätze (Vierteljahresschrift der Züricher naturforschenden Gesellschaft 1872. 49):

„1. die Kohlen sind ein Gemenge komplizirter Kohlenstoffverbindungen;

2. letztere bilden eine genetische und vielleicht homologe Reihe;

3. das Kohlenstoffgerüst dieser Verbindungen ist ein komplizirtes. Die einzige Analogie dafür bildet die aromatische Reihe der organischen Verbindungen" nicht durchweg beweisbar sind, so giebt doch die Konstitution der bei der trockenen Destillation der Steinkohlen entstehenden Verbindungen sowie der Umstand, dass selbst der Glührückstand, die Cokes, immer noch einen gewissen Gehalt an Wasserstoff aufweisen, derartigen Anschauungen einen Rückhalt.

Während auch der in den Kohlen vorhandene Stickstoff als organisch, d. h. als Bestandtheil vorhandener Kohlenstoffverbindungen betrachtet zu werden pflegt, ist das für einen Theil des anwesenden Schwefels erst neuerdings erkannt worden, indem Dieulafait (Engin. min. J. **41**. 264. B. H. Z. **1886**. 276) nachwies, dass die heute existirenden Spezies der in den Steinkohlen vertretenen Pflanzenfamilien, besonders der Equisetaceen, aussergewöhnlich reich an Schwefelsäure seien, woraus man zu folgern habe, dass die Pflanzen der Steinkohlenzeit in höherem Grade als die heutigen mit Schwefel beladen waren und daher ihre alkalischen Bestandtheile die Form von Sulfaten statt von Karbonaten angenommen haben. Muck (St. E. **1886**. 468) zeigte, dass die Steinkohlenaschen meist gar nicht so viel Eisen aufweisen, um den Schwefel in der anorganischen Form als Pyrit gebunden zu enthalten. Dass aber auch der aus organischer Bindung stammende Schwefel nicht beim Glühen ganz verflüchtigt wird, was den hohen Schwefelgehalt mancher Cokes aus aschen- und eisenarmen Kohlen erklärt, bewies Derselbe durch Vercokung von Eiweiss und Harn, wobei $^1/_{20}$ bis $^1/_{10}$ des Schwefelgehalts im Rückstande blieb.

Die prozentische Zusammensetzung der wichtigsten Kohlensorten ergiebt die nachfolgende Zusammenstellung.

Prozentische Zusammensetzung der wichtigsten Kohlensorten.

Herkunft der Kohle	S. G.	C	H	O	N	S	Asche	H_2O in der lufttrockn. Kohle	Analytiker
Oberschlesien.									
Konkordiagrube bei Zabrze	1,316[1])	80,884	5,262	9,047	0,661	0,679	3,467	3,105	Nach Grundmann, Z. B. H. S. 9. 350, 10. 383, 12. 175.
Brandenburggrube bei Ruda	1,330[1])	79,231	4,916	8,463	0,804	1,376	5,210	4,279	
Florentinegrube bei Lagiewnik	1,343[1])	72,756	4,821	11,791	0,843	0,634	9,155	4,176	
Katharinagrube bei Ruda	1,244[1])	81,005	4,974	8,761	1,056	0,242	3,961	3,577	
Kombin. Gottessegengrube, Revier Antonienhütte	1,359[2])	68,145	5,344	7,564	0,336	0,363	18,248	4,000	
Karlgrube, Revier Antonienhütte	1,274[2])	80,315	5,587	9,301	0,692	0,331	3,774	3,604	
Ferdinandgrube, Revier Kattowitz	1,304[3])	77,317	4,700	9,527	0,869	0,303	7,283	8,073	
Beategrube, Revier Kattowitz	1,295[4])	80,182	5,063	11,373	1,283	0,436	1,663	8,500	
Annagrube bei Pschow	1,268[2])	75,028	5,168	7,967	1,285	2,474	8,078	1,777	
Charlottegrube bei Czernitz	1,279[4])	80,562	5,284	7,833	1,256	0,156	4,909	3,000	
Sachsen.									
Oberhohndorf	1,265	82,42	4,50	11,61	0,43	1,21	0,74	4,75	[5])
Zwickau	1,300	80,25	4,01	10,98	0,49	2,99	1,57	5,91	[5])
„	1,298	76,59	4,12	12,87	0,33	0,81	6,90	5,07	[5])
Niederwürschnitz . . .	1,378	72,35	4,17	11,99	0,62	2,65	8,33	7,15	[5])
„ . . .	1,311	80,49	4,10	10,62	0,20	1,10	3,64	9,11	[5])
Planitz	1,280	81,23	4,43	9,86	0,21	0,55	4,25	4,85	[5])
Niederwürschnitz . . .	1,454	77,42	4,65	11,73	0,23	1,68	4,93	7,53	[5])
Zwickau	1,275	72,27	4,16	10,73	0,34	0,88	12,50	5,08	[5])
Britische Backkohlen.									
Northumberland	—	78,65	4,65	14,21	—	0,55	2,49	—	Aus Percy's Metallurgie
„	—	82,42	4,82	11,97	—	0,86	0,79	—	
„	—	81,41	5,83	7,90	2,05	0,74	2,07	—	
„	—	78,69	6,00	10,07	2,37	1,51	1,36	—	
Nottinghamshire . . .	—	77,40	4,96	7,77	1,55	0,92	3,90		
Nichtbritische Backkohlen									
Céral, Dép. de l'Aveyron	1,294	75,38	4,74	9,02	—	—	10,86	—	
Mons	—	85,10	5,49	7,25	—	—	2,16	—	
„	—	80,55	5,53	9,52	—	—	4,40	—	

[1]) Bei 21 ° C. [2]) Bei 19 ° C.
[3]) Bei 18 ° C. [4]) Bei 17 ° C.
[5]) Stein in W. Stein, Chem. u. chem.-techn. Untersuch. der Steinkohlen Sachsens, 1857.

Prozentische Zusammensetzung der wichtigsten Kohlensorten.

Herkunft der Kohle	S. G.	C	H	O	N	S	Asche	H_2O in der lufttrockn. Kohle	Analytiker
Nichtbritische Backkohlen.									
Mons	—	86,38	4,48	6,09	—	—	3,05	—	Aus Percy's Metallurgie.
Charleroi	—	86,47	4,68	5,30	—	—	3,55	—	
Valenciennes	—	84,84	5,53	6,83	—	—	2,80	—	
Pas de Calais	—	86,78	4,98	5,84	—	—	2,40	—	
Neu-Seeland	—	79,00	5,85	7,71	0,89	2,50	3,50	—	
Britische Sandkohlen.									
Dowlais, Süd-Wales	—	87,62	4,34	2,52	1,13	1,07	3,32	0,68	
„ „	—	82,60	4,28	3,44	1,28	1,22	7,18	0,78	
Schottland	—	76,08	5,31	13,33	2,09	1,23	1,96	—	
„	—	80,63	5,16	10,61	1,33	0,84	1,43	—	
„	—	80,93	5,21	10,91	1,57	0,63	6,75	—	
Nichtbritische Sandkohlen.									
Blanzy	1,362	76,48	5,23	16,01	—	—	2,28	—	
Commentry	1,319	82,72	5,29	11,75	—	—	0,24	—	
Noroy (Vogesen)	1,410	64,28	4,35	13,17	—	—	19,20	—	
Mons	—	82,91	5,22	10,13	—	—	1,74	—	
„	—	82,95	5,42	10,93	—	—	0,70	—	
Valenciennes	—	90,54	3,66	2,70	—	—	3,10	—	
Pas de Calais	—	82,68	4,18	4.54	—	—	8,60	—	
Charleroi	—	90,89	3,65	3,98	—	—	1,48	—	
„	—	88,69	4,25	5,26	—	—	1,80	—	
Umgegend von Aachen	1.343	91,54	4,18	2,12	—	—	2,25	—	
Cannelkohlen.									
Wigan	1,317	84,07	5,71	7,82	—	—	2,40	0,91	
„	1,276	80,07	5,53	8,10	2,12	1,50	2,70	—	
Tyneside	1,319	78,06	5,80	3,12	1,85	2,22	8,94	—	
Anthracite.									
Süd-Wales b. Swansea	1,348	92,56	3,33	2,53	—	—	1,58	—	
Süd-Wales	1,392	90,39	3.28	2,97	0,83	0,91	1,61	2,00	
Pennsylvanien	1,462	90.45	2,43	2,45	—	—	4,67	—	
„	—	92,59	2,63	1,61	0.92	—	2,25	—	
„	—	84,98	2,45	1,15	1,22	—	10,20	—	

In Folge des dauernd fortschreitenden Verkohlungsprozesses finden sich die Steinkohlen durchdrungen von Gasen die den Zersetzungsvorgängen dieses Prozesses ihre Entstehung verdanken und oft unter einem Drucke von mehreren Atmosphären sich befinden. Solche verdichteten Gase treten beim Anhauen der sie enthaltenden Schicht als „Bläser“ in der Form oft längere Zeit hindurch thätiger Quellen brennbaren Gases aus oder sie erfüllen unter entsprechenden Verhältnissen die gesammte Luft der Grubenräume mit den giftigen und gefürchteten „schlagenden Wettern“[1].

[1]) Hauptbericht der preuss. Schlagwetter-Kommission. Berlin 1885.

Die Zusammensetzung solcher in Kohlen eingeschlossenen Gase untersuchte E. v. Meyer[1]) und fand darin nach Volumprozenten:

Herkunft der Kohle	CO_2	O	N	CH_4	C_2H_6	Menge der in 100 g Kohle enthaltenen Gase in ccm.
Zwickauer Becken.						
Zachkohle aus 680 m Teufe, frisch[2])	4,02	0,62	50,36	45,00	—	25,5
Zachkohle aus 656 m Teufe, alt[2])	2,25	0,70	23,89	73,16	—	18,6
Lehekohle aus 560 m Teufe, frisch	0,60	Spur	48,00	51,40	—	54,8
Schichtenkohle, alt	16,70	4,90	55,15	3,17	18,61	18,2
Westphalen.						
Zeche Zollverein	7,50	2,59	89,91	—	—	22,5
Zeche Konstantin, Flötz Sonnenschein, frisch	4,87	2,66	75,82	16,65	—	50,6
Zeche Konstantin, Flötz Sonnenschein, alt	11,12	2,88	78,60	7,40	—	43,2
Zeche Konstantin, Flötz Wilhelm, frisch	1,30	1,60	66,85	30,25	—	54,4
Zeche Konstantin, Fl. Wilhelm, alt	4,35	3,35	81,18	11,12	—	39,2
Saarbrücken.						
Kronprinz, Wahlschieder Flötz (2 Wochen[3]) gebrochen)	8,51	0,25	23,55	63,86	3,88	—
Kronprinz, Schwalbacher Flötz, 116 m (5 bis 6 Wochen)	49,95	1,39	33,62	15,04		32,0
Kronprinz, Schwalbacher Flötz, 110 m (5 Wochen)	29,50	3,09	45,49	12,44	9,48	25,0
Geislautern (6 Wochen)	19,19	0,97	38,68	37,94	3,22	26,0
Gerhard, Flötz Sophie (4 bis 5 Wochen)	1,83	—	7,38	90,79	—	158,0
Gerhard, Flötz Max (4 bis 5 Wochen)	2,90	—	7,27	89,93	—	180,0
Newcastle.						
Low Main Seam	5,55	2,28	85,65	6,52	—	25,2
Maudlin Seam	8,54	2,95	61,94	26,54	—	30,2
Durham.						
Wingate Grange Colliery, 5/4 Seam	0,34	Spur	13,86	85,80	—	91,2
Wingate Grange Colliery, Low Main Seam	1,15	0,19	14,62	84,04	—	238,0

Die Zusammensetzung der Gasgemische, die bei verschiedenen Temperaturen aus dem Kohlenstaub erhalten werden können, ermittelte P. P. Bedson (Ch. News. **68.** 187).

[1]) J. pr. (2) **5.** 144, 407. **6.** 389; vergl. auch J. W. Thomas, Soc. ch. **1876. 2.** 144; P. P. Bedson, Soc. ch. J. **1888.** 729; Th. Schlösing jr. C. r. **122.** 395.

[2]) Die mit „frisch" bezeichneten Kohlen waren aus Abbaustössen frisch gebrochen, wogegen die mit „alt" bezeichneten aus Pfeilern entnommen waren, die schon Jahre lang dem Wetterstrom ausgesetzt waren.

[3]) Bis sie zur Untersuchung gelangten.

Die folgende Tabelle zeigt die Bestandtheile von den Steinkohlen exhalirter Gase:

Herkunft	CH_4	C_2H_6	H	CO_2	CO	O	N	Untersucht von
Gas aus Schaumburger Steinkohlengruben	90,53	—	?	?	10,22	—		Bunsen 1854.
Bläser im Schieferthon der Grube Kronprinz Friedrich Wilhelm (Saarbrücken)	23,57	—	—	—	—	16,09	60,34	E. v. Meyer 1872.
Gasreiche Wetter vom Albertschacht d. Gerhard-Grube (Saarbrücken)	22,52	—	—	0,62	—	14,01	62,85	Derselbe 1872.
Bläser ebendaher	93,664	0,884	—	0,682	—	4,824		Schondorff 1876.
Gasreiche Wetter von Grube Heinitz (Saarbrücken)	4,514	0,063	—	0,409	—	17,942	77,272	Derselbe 1873—75.
Bläser von Zeche Bonifacius b. Essen	90,94	—	1,40	0,30	—	7,36		Schondorff 1882/84.
Gas aus Schachtsümpfen der Grube Kreuzgräben (Saarbrücken)	57,41	—	5,68	1,54	—	35,37		
Bläser von Zeche Konsolidation (Westphal.)	89,88	—	5,84	0,67	—	3,61		
Bläser von Zeche Shamrock (Westphalen)	83,97	—	2,15	0,77	—	13,11		
Schlagwetter von Zeche Lothringen (Westphalen)	27,95	—	1,35	0,45	—	70,25		
Schlagwetter von Grube Maria bei Höngen (Aachen)	14,24	—	0,90	0,10	—	84,76		
Schlagwetter von Zeche Zollern b. Dortmund	4,749	—	0,088	0,134	—	95,029		
Bläser von Grube König (Saarbrücken)	84,89	1,62	—	0,65	—	12,84		
Bläser v. Obernkirchen (Schaumburg)	60,46	37,62	—	2,56	—	—	—	
Bläser von Grube Neue Konsol. Friedenshoffnung b. Waldenburg (Niederschlesien)	57,33	0,32	—	0,12	—	42,23		
Schwere Wetter der Grube Ver. Glückhilf bei Waldenburg	34,93	2,89	—	41,49	—	—	20,69	Poleck 1881.
Ebendaher	32,65	3,99	—	41,49	1,87	—	20,00	Derselbe 1881.
Grubenluft von Zeche Neu-Iserlohn (Westphalen)	0,72	—	—	1,00	—	19,60	77,77	Muck 1881.
						Wasserdampf 0,91		
Grubenluft von Grube Kronprinz, Wahlschieder Flötz (Saarbrücken)	2,39	—	—	1,25	—	17,77	78,59	E. v. Meyer

Ueber die in den Kohlen enthaltenen anorganischen Bestandtheile giebt eine Zusammenstellung von Analysen der Aschen Auskunft

Herkunft	Kieselsäure	Thonerde	Eisenoxyd	Kalk	Magnesia	Kali	Natron	Schwefelsäure	Phosphorsäure	Analytiker
Asche der Durchschnittskohle von je vier über einander liegenden Flötzen zweier westphälischer Zechen.	27,365	22,552	46,900	2,686	—	0,300	0,237	Spur	0,541	Berg-gewerkschftl. Laboratorium zu Bochum.
	10,639	15,224	51,366	12,298	6,702	n. best.	n. best.	2,103	0,390	
	6,676	14,127	74,800	3,121	0	„	„	Spur	0,534	
	4,656	7,651	55,422	21,372	9,823	„	„	0,820	0,464	
	46,790	30,240	21,340	1,700	Spur	„	„	n. best.	n. best.	
	38,150	34,090	15,120	12,310	1.210	„	„	„	„	
	39,140	19,530	21,540	10,680	3,500	„	„	2,540	„	
	32,170	17,870	17,420	17,830	8,970	„	„	5,740	„	
Kohle a. d. Inde-Revier (Aachen)	1,700	2,210	60,790	19,229	5,030	0,350	0,080	10,710	„	Kremers.
„ „ WaldenburgerRevier(Schles.)	31,300	8,310	54,470	3,440	1,600	0,070	0,290	0,520	„	
„ „ Zwickauer Revier (Sachsen)	60,230	31,360	6,360	1,080	0,350	0,110	—	2,240	„	
	45,130	22,470	25,830	2,800	0,520	0,600	0,280	2,370	„	
	15,480	5,280	74,020	2,260	0,260	0,530	—	2,170	„	
Kohle von Dowlais (Süd-Wales)	39,640	39,200	11,840	1,810	2,570	n. best.	n. best.	Spur	3,010	Aus Percy's Metallurgie entnommen.
	37,610	38,180	14,780	2,530	2,710	„	„	0,290	2,000	
	35,730	41,110	11,150	2,750	2,650	„	„	4,450	0,990	
	24,180	20,820	26,000	9.380	9.740	„	„	8,370	0,210	
„ „ Four feet, Ebbwale.	53,000	35,000		3,940	2,200	„	„	4,890	0,880	
„ „ Rockvein, Pontypool	40,000	44,780		12,000	Spur	„	„	2,220	0,750	
Anthracit von Amerika	53,600	36,690	5.590	2.860	1,080	„	„	0 (?)	0 (?)	
	43.680	39,640	8,229	5,760	3.000	„	„	0 (?)	0 (?)	

Grössere Mengen von Eisenoxyd und Kalk neben mittlerem oder geringem Kieselsäuregehalt wirken beim Verfeuern der Kohlen durch Schlackenbildung ungünstig. Häufig sind auch andere Metalle in kleinen Quantitäten vorhanden, so z. B. fand Jensch (Ch. I. **1887**. 54) in oberschlesischen Steinkohlenaschen 0,29 bis 2,84 % Manganoxydul, 0,09 bis 1,12 % Zinkoxyd, 0,02 bis 0,08 % Bleioxyd, 0,001 bis 0,008 % Cadmiumoxyd. Auch Kupferoxyd ist mitunter gefunden worden (Stolba, Sitzgsber. böhm. Ges. d. Wissensch. **1880**. 9), doch, wie Platz (St. E. **1887**. 258) nachwies, ist dessen Menge so gering, dass es für die Roheisenerzeugung praktisch ohne Bedeutung ist.

Beim Lagern an der Luft erleiden die Steinkohlen, wie schon lange bekannt, durch Verwitterung Veränderungen, die sich durch wesentliche Verminderung ihres technischen Werthes bemerkbar machen. E. Richters (D. **190**. 398. **193**. 51. **195**. 315. 449, **196**. 317), der diese Erscheinungen genau untersuchte, legt seine Ergebnisse in folgenden Sätzen nieder:

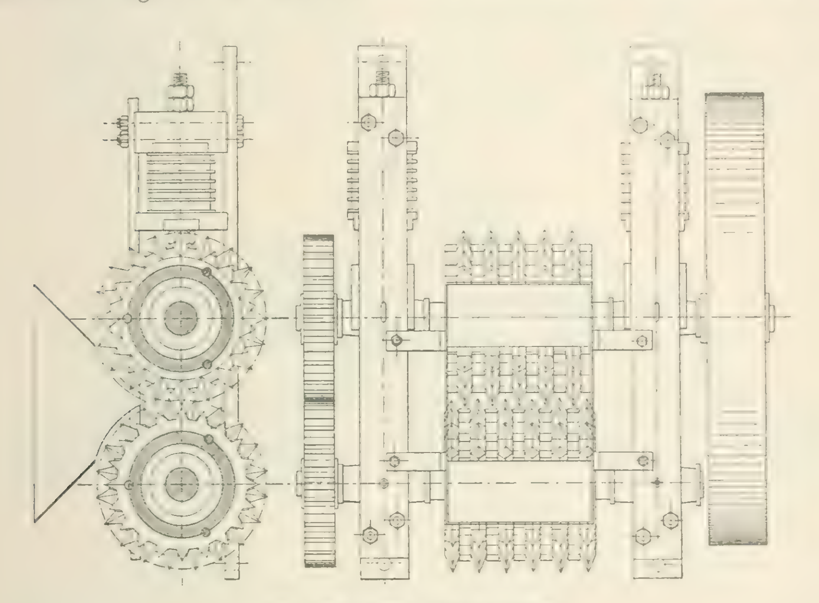


Fig. 20 und 20a. Kohlenbrecher

1. Die Verwitterung ist die Folge einer Aufnahme von Sauerstoff, welcher einen Theil des Kohlenstoffs und Wasserstoffs der Steinkohlen zu Kohlensäure und Wasser oxydirt, anderentheils direkt in die Zusammensetzung der Kohle eintritt.

2. Der Verwitterungsprozess beginnt mit einer Absorption von Sauerstoff. Erwärmen sich in Folge dieses oder eines anderen Vorganges die Kohlen während der Lagerung, so tritt nach Maassgabe der Temperaturerhöhungen eine mehr oder weniger energische chemische Reaktion des Sauerstoffs auf die verbrennliche Substanz der Kohlen ein, anderenfalls verläuft der Oxydations- (Verwitterungs-) Prozess so langsam, dass sich in der Mehrzahl der Fälle die innerhalb Jahresfrist eintretenden Veränderungen technisch wie analytisch kaum mit Sicherheit feststellen lassen.

3. Die Feuchtigkeit als solche hat direkt keinen begünstigenden Einfluss auf die Verwitterung. Gegentheilige Beobachtungen werden sich immer auf den Umstand zurückführen lassen, dass manche, besonders an leicht zersetzbarem Schwefelkies reiche oder in Berührung mit Wasser bald zerfallende Kohlen sich unter gleichen Verhältnissen im feuchten Zustande ausnahmsweise rascher erhitzen, als im trockenen.

4. Solange die Temperaturerhöhung gewisse Grenzen (170 bis 190°) nicht übersteigt, treten bei der Verwitterung bemerkenswerthe Gewichtsverluste nicht ein; das Verhalten der Kohle zum Sauerstoff lässt vielmehr geringe Gewichtszunahmen (wie sie von Reder mit Sicherheit konstatirt worden sind) annehmbar erscheinen.

5. Für die Erklärung der Abnahme des Brennwerthes, des Vercokungswerthes (bezüglich der Quantität), der Backfähigkeit und des Vergasungswerthes, welche die Kohlen durch die Verwitterung erleiden, bedarf es nicht der von mehreren Seiten unterstellten Annahme einer „neuen Gruppirung der Atome". Vielmehr erklären sich die angedeuteten Verschlechterungen hinreichend aus der absoluten und relativen Abnahme des Kohlenstoffes und Wasserstoffes und der absoluten Zunahme des Sauerstoffes, die in Folge der Verwitterung eintritt.

In engem Zusammenhange mit diesen Erscheinungen stehen die wiederholt beobachteten Fälle der Selbstentzündung von Kohlen, die besonders den damit beladenen Schiffen häufig verderblich geworden sind. Man hat die Erscheinung früher auf die Oxydation des enthaltenen Schwefelkieses und die damit verbundene Erhitzung zurückführen zu müssen geglaubt, was aber wegen der geringen Wärmemenge, die dabei entwickelt wird [1]), nicht zur Erklärung genügt. Einen gewissen Einfluss dürfte der Schwefelkies allerdings ausüben, aber nur insofern als er durch seine Volumvermehrung bei der Oxydation die Kohle aus einander treibt und so die absorbirende Oberfläche derselben vergrössert. Um jeder Gefahr zu begegnen, wird empfohlen (Kunath, J. Gasbel. **1892**. 114. — Clowes, Gaslight, **1893**. 58. — V. B. Lewes, Ch. N. **64**. 155. Prometheus **2**. 160), im Freien lagernden Kohlen eine trockene Unterlage, am besten aus Beton, zu geben und bei Schütthöhen über

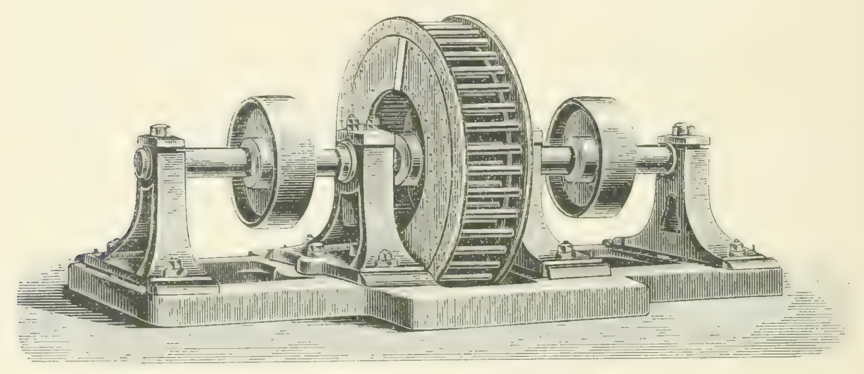


Fig. 21. Carr's Desintegrator.

3 m durch Einstellung von Ventilationsschloten von 30—30 cm Weite inmitten einer Bodenfläche von je 36 qm die Austrocknung zu beschleunigen. Bei Schiffsladungen hat man auf Erhaltung grosser Kohlenstücke zu sehen, das Material bei längeren Reisen vorher mindestens 4 Wochen lagern zu lassen, damit es nicht über 3 % Feuchtigkeit enthält, und die Kohlenräume zur Verhinderung des Gasaustausches vom übrigen Schiffe abgeschlossen zu halten und nur durch ein Luftrohr von 5 cm Durchmesser nach oben zu ventiliren; ausgebrochene Brände aber löscht man am besten mit Kohlensäure.

Aufbereitung.

Die von der Grube gelieferte Kohle besteht aus einem für den Absatz ungeeigneten Gemisch von Stücken der verschiedensten Grösse, denen auch noch viel Schiefer und Schwefelkies anhängt und eingesprengt ist. Die Kohle nach der Grösse der Stücke zu sortiren, sie von dem tauben Gestein zu sondern und die Feinkohlen, die dabei abfallen, in absatzfähige Produkte überzuführen, das sind die Aufgaben der Kohlenaufbereitung, welche die eigentliche oder mechanische Aufbereitung, die Briketirung und die Vercokung in sich begreift.

[1]) Nach Richters (D. **195**. 451) könnte ein Gehalt von 1 % Schwefelkies bei plötzlicher Erwärmung und Ausschluss von Wärmeverlusten, welche Bedingungen beide aber nie eintreten, eine Temperaturerhöhung um 72° veranlassen.

Schon auf der Grube, sowohl vor Ort, als auch über Tage, wird die frischgebrochene Kohle durch eine erste Handscheidung in Stückkohle, Kohlenklein und Schieferkohle zerlegt. Von diesen wird dann die letztere zur Trennung von den tauben Bergen, dem Gestein, einer Zerkleinerung unterworfen, die durch Quetschwalzwerke, gegen einander rotirende glatte Walzenpaare, durch Kegelmühlen, in denen ein messerbesetzter Kegel um seine vertikale Achse sich dreht und die aufgegebenen Kohlen zwischen ihm und einem gleichfalls messerbesetzten cylindrischen Gehäuse zerkleinert werden, durch die auf einem ähn-

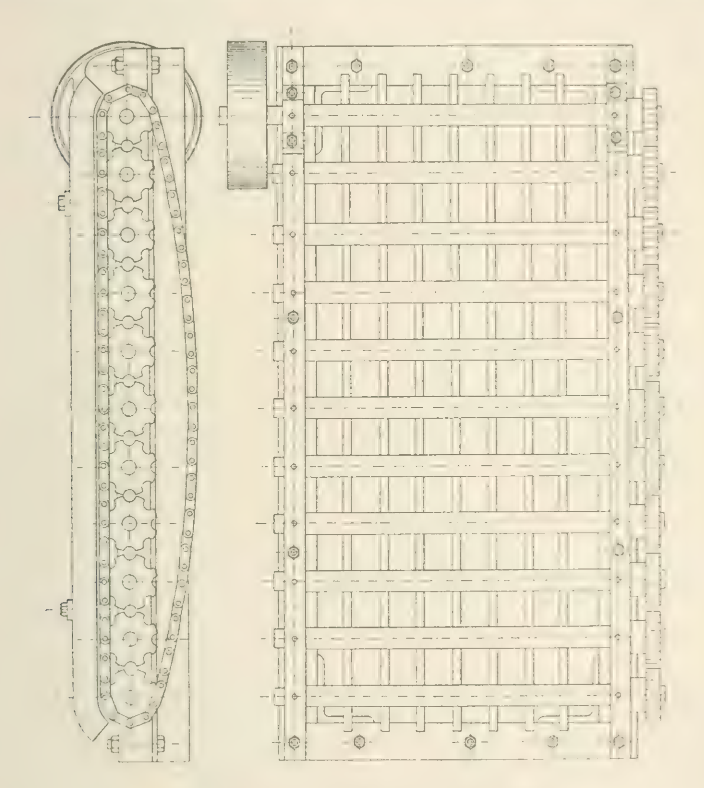


Fig. 22 und 23. Borgmann & Emde's Rost.

lichen Prinzip beruhenden Kohlenbrecher (Fig. 20 u. 20 a) oder durch Desintegratoren bewirkt wird. Einen Apparat letzterer Art, Carr's Desintegrator, zeigt Fig. 21. Dieser beruht auf dem Prinzip, dass die zu zerkleinernde Substanz sowohl während des freien Falles, als auch während ihres weiteren Weges wiederholt von sehr harten Stegen, Sprossen, getroffen wird, die mit bedeutender Geschwindigkeit gegen einander rotiren und die schon zertrümmerten Stücke durch ihren Anprall weiter zerkleinern. Zu diesem Behufe sind zwei Scheiben vertikal und parallel auf horizontalen Wellen befestigt, die völlig getrennt von einander in separaten Lagern und in der gleichen Längsrichtung laufen. Die Scheiben tragen in konzentrischen Ringen auf den einander zugekehrten Flächen stählerne Stäbe und werden mit grosser Geschwindig-

keit in entgegengesetzter Richtung gedreht; das zu zerkleinernde Material führt ein Trichter zwischen die Scheiben. Der Apparat liefert ein sehr gleichmässiges und feines Korn und dient vielfach zur Zerkleinerung des Materials für die Vercokung, aber auch zum Vermischen verschiedener Kohlensorten.

Zur ersten Absonderung der Stückkohle von dem übrigen Fördergute, der ersten Operation der trockenen Aufbereitung, dienten noch vor zwei Jahrzehnten nur feste Stangenrätter oder Siebtrommeln, wie sie schon bei der Aufbereitung der Braunkohlen erwähnt wurden. Neben dem ebenfalls schon beschriebenen Stossrätter verwendet man jetzt dazu bewegliche Roste. Dahin gehören:

Der Briart'sche Rost, zwei rostartig angeordnete Systeme von hochkant gestellten Flachstäben, die mit einer Neigung von 8 bis 12° zur Horizontalen so in Rahmen befestigt sind, dass die Stäbe beider Systeme abwechselnd in einander greifen. Die unteren Enden der Rahmen sitzen auf derselben Welle mit Excentern auf, die um ca. 180° gegen einander verstellt sind, so dass bei Drehung der Welle sich die beiden Rahmen abwechselnd heben und senken und den aufgeschütteten Kohlen eine hebende und schiebende Bewegung mittheilen. Die je nach Bedarf um 50 bis 110 mm von einander abstehenden Stäbe lassen die kleineren Kohlenstücke bis zu dieser Grösse durchfallen, während die grösseren den ganzen Rost abwärts rollen. Diese Konstruktion lässt freilich auch grössere aber flache Stücke in der Hochkantstellung mit hindurch passiren, was bei dem

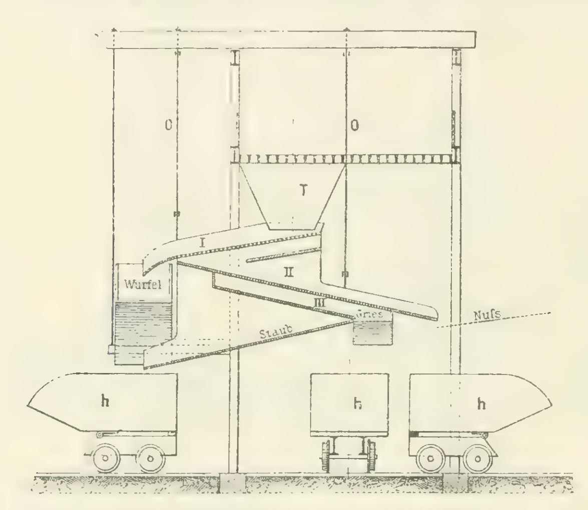


Fig. 24. Sauer & Mayer's Schüttelrätter.

Borgmann & Emde'schen Rost (Fig. 22 u. 23)[1]) vermieden wird. Dieser setzt sich aus einer Anzahl parallel zu einander gelagerter runder Achsen zusammen, die, seitlich mit Kettenrädern versehen, von einer Hauptachse aus durch eine Gliederkette alle in gleicher Richtung in drehende Bewegung gesetzt werden, und senkrecht zu diesen Achsen festliegenden Flacheisen, die in der Längsrichtung des Rostes und hochkant montirt sind. Von dem aufgegebenen Material werden die grösseren Stücke ohne jeden Stoss von einer Achse zur anderen geschoben, so dass sie ohne Bruch das Ende des Rostes erreichen, während die kleineren Stücke und der Staub durch die von den Flacheisen und Achsen ge-

[1]) In der Konstruktion der Firma Schüchtermann & Kremer in Dortmund. D. R. P. Nr. 35 286.

bildeten Lücken hindurchfallen. Die Korngrösse kann leicht dadurch verändert werden, dass man mehr oder weniger der festliegenden Flacheisen einlegt.

Weitere Sonderung der verschiedenen Korngrössen, die Klassirung, besorgen:

Der Schüttelrätter oder oscillirende Siebrätter von Sauer & Mayer, Fig. 24, der mit ebenen Sieben wie der Stossrätter arbeitet, aber kontinuirliche Zufuhr der Kohle und kontinuirliche Austragung des sortirten Gutes gestattet. Er besteht aus einem an vier Aufhängeschienen O befestigten eisernen Siebkasten, der durch zwei seitlich angreifende Pleuelstangen in rasch hin- und herschwingende Bewegung versetzt wird, so dass das durch Trichter T aufgegebene Gut beständig in der Schwebe gehalten wird und dabei langsam und kontinuirlich die schwach geneigten Siebflächen I, II und III mit den resp. Maschenweiten 40, 20 und 10 mm hinabgleitet, durch dieselben in Würfel, Nusskohlen, Griess und Staub geschieden wird und an den entsprechenden Punkten in untergestellte Karren h fällt.

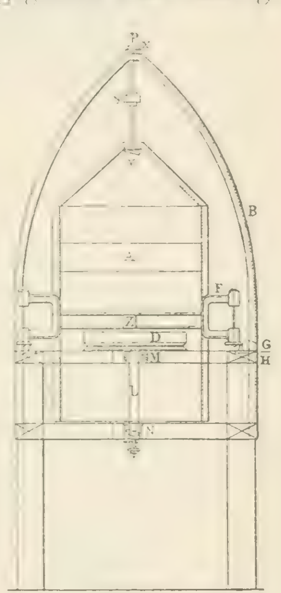


Fig. 25. Klönne's Kreiselrätter.

Klönne's Kreiselrätter, Fig. 25, enthält in einem Kasten A vier über einander befindliche und 4 bis 5° gegen den Horizont geneigte Siebe mit von oben nach unten abnehmender Maschenweite. Dieser Kasten ist im Scheitel P des Gerüstes B vermittelst der Stange S und deren konischen Endflächen x und y aufgehängt und ruht zugleich vermittelst der an seinen vier Ecken angebrachten Laschen F und der von ihnen getragenen Kreisscheiben G auf den Stiften H. Der im Centrum des Bodens befestigte Kurbelzapfen Z greift excentrisch in die Riemenscheibe D ein, die ihrerseits durch die in M und N gelagerte Welle L in Drehung versetzt wird. Dadurch beschreibt der ganze Siebkasten kleine Kreise, die eingetragene Kohle wird durch die Centrifugalkraft über die Siebe bewegt und nach der Sonderung seitlich ausgetragen.

Bei Karlik's Pendelrätter, den Fig. 26 nach Lamprecht schematisch darstellt, beschreiben alle Punkte bis auf die ideellen Mittelpunkte Ellipsen in der Horizontalebene. Eine aus Winkeleisen zusammengesetzte vierseitige Pyramide, in deren unterem Ende sich der Siebkasten befindet, ist an ihrer Spitze a vermittelst eines Universalgelenks beweglich aufgehängt, die Siebe sind entweder parallel angeordnet oder unter Zwischenschaltung von Rückführungsblechen nach entgegengesetzten Richtungen geneigt. Der untere Theil des Apparates ruht excentrisch auf einer Kurbelscheibe b, deren Welle durch eine aufsitzende Riemenscheibe c in Drehung versetzt wird. Eine in der Höhe des obersten Siebes den Siebkasten gabelförmig umfassende Lenkstange d verhindert eine Peripheriedrehung, ertheilt dem Apparate eine das Handsieben nachahmende Bewegung und trägt zugleich den zum Heben und Senken

eingerichteten Eintrageschuh, mit dessen Neigungswinkel die Geschwindigkeit der Kohlenzuführung sich regeln lässt.

Die durch Fig. 27 in der Ansicht und Fig. 28 im Durchschnitt versinnlichte Spiraltrommel von Schmidt-Mandersbach ist ein Trommelsieb, dessen — in diesem Falle vier — einzelne Siebtrommeln koncentrisch in einander liegen. Dasselbe wird von der Achse aus beschickt und lässt die einzelnen Korngrössen theils vorne, theils an der Seite austreten. Es ist, wie viele dieser Apparate, ursprünglich bei der Erzaufbereitung eingeführt worden und zeichnet sich durch geringen Bedarf an Betriebskraft und dadurch aus, dass die Kohle darin wenig durch Zerbrechen und Zerreiben der gröberen Körner leidet. Bei der Abbildung sind zugleich die üblichsten Grenzen der Korngrössen angegeben, innerhalb deren der Apparat Kohlen klassirt.

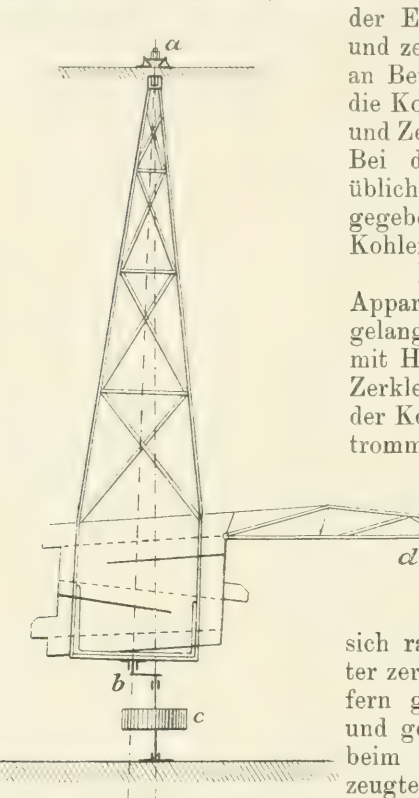


Fig. 26. Karlik's Pendelrätter.

Endlich sei noch der Sottiaux'sche Apparat, der neuerdings zur Einführung gelangt, angeführt. Derselbe bewirkt mit Hülfe von Sieben und Pressluft die Zerkleinerung und trockne Aufbereitung der Kohlen. Er bildet eine Separationstrommel, in der innerhalb des vorderen Siebes von gröberer Lochweite spiralig gestellte schmale Schaufeln sich rasch umdrehen, wodurch die leichter zertrümmerbare Kohle von den Schiefern gesondert wird. Die zerkleinerte und gereinigte Feinkohle wird von dem beim Umdrehen der Schaufeln erzeugten Winde und ausserdem von zugeführter Pressluft durch die Oeffnungen des Siebes getrieben, während die Schiefer in der Trommel ausgetragen werden.

Die bei der trockenen Separation erzielten einzelnen Korngrössen sind nach Müller [1]):

Würfel a —	Stücke, den Maschenweiten von	45 bis 85 mm entsprechend,
„ b —	„ „ „ „	25 bis 55 „ „
„ c —	„ „ „ „	15 bis 25 „ „
Nusskohlen	„ „ „ „	8 bis 16 „ „
Perlkohlen	„ „ „ „	3 bis 8 „ „
Staubkohlen	„ „ „	0 bis 4 „ „

[1]) Z. Ing. **1891**. 674.

Die nasse Aufbereitung, Kohlenwäsche oder Setzarbeit, welche die Scheidung der Kohle von dem tauben Gestein zum Zwecke hat, ist in ihren wesentlichen Grundzügen nach den bei der Erzaufbereitung in Uebung befindlichen Prinzipien von C. Lührig für Steinkohlenreinigung eingeführt worden. Sie gründet ihre Wirksamkeit auf das verschiedene spez. Gewicht der Steinkohle und der enthaltenen

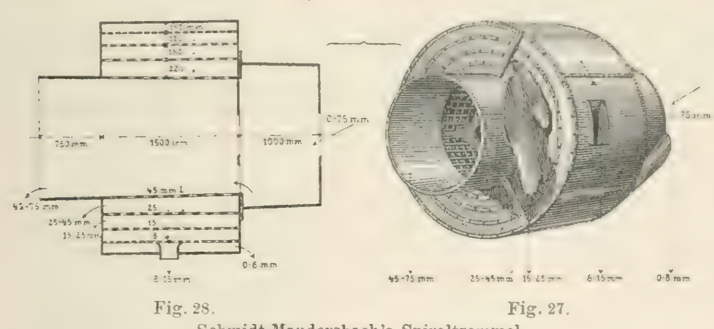


Fig. 28. Fig. 27.
Schmidt-Mandersbach's Spiraltrommel.

Bergtheile und den Umstand, dass bei gleicher Korngrösse die Kohle vom spez. Gewicht 1,4 von einem bewegten Wasserstrome weiter fortgerissen wird, als der schwerere Schiefer und Schwefelkies (von etwa 2,4 resp. 5 S. G.). Dieselbe wird besonders für die zur Briketirung

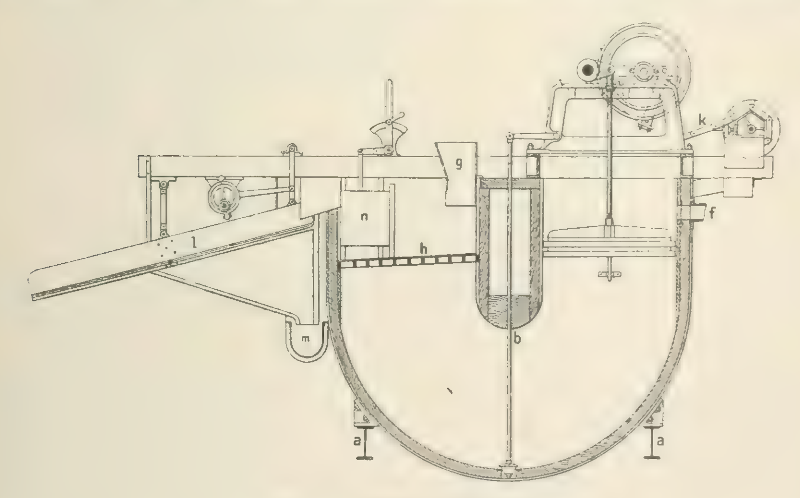


Fig. 29. Grobkornsetzmaschine.

und Vercokung bestimmten Kohlen erforderlich, um hier ein möglichst gleichmässig feines Korn und aschenarmes Material zu erzielen. Die Trennung findet in der Art statt, dass das sorgfältig klassirte Waschgut auf einem horizontalen oder schwach geneigten Siebe durch Wasserdruck, den ein auf- und abgehender Kolben erzeugt, gehoben, in Folge der verschiedenen Fallgeschwindigkeit in eine untere Gesteins- und eine obere Kohlenschicht zerlegt und an verschiedenen Stellen durch den Strom des abfliessenden Wassers abgeführt wird. Reinere Rohkohlen

können so bis auf einen Aschengehalt von nur 2 % verwaschen werden. Man unterscheidet die gebrauchten Apparate in Grobkorn- und Feinkornsetzmaschinen. Eine Grobkornsetzmaschine nach der Konstruktion der Firma Skoda in Pilsen zeigt Fig. 29. Der untere bogenförmig gestaltete Kasten ruht auf den Trägern *a* und ist im Innern durch die Scheidewand *b* bis zur halben Höhe herab in zwei Hälften getheilt, in deren einer der Kolben sich befindet, der durch Kniehebelübertragung und Kurbel mit dem Schwungrad in Verbindung steht, so dass die Höhe des ihm ertheilten Hubes regulirt werden kann. Das Wasser fliesst durch *f* ein, während die Kohle durch den Trichter *g* in die andere Hälfte des Kastens auf das dort befindliche Sieb *h* ge-

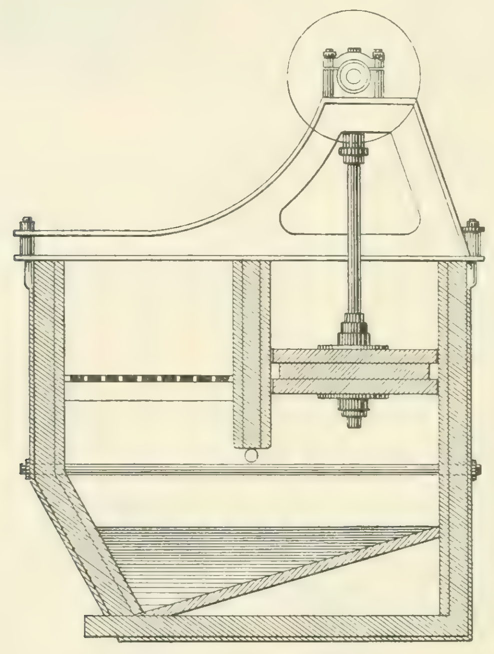


Fig. 30. Feinkornsetzmaschine.

langt, auf demselben durch die Stösse des Wassers gehoben, vorwärts geschoben und schliesslich über den Rand des Siebkastens auf das Schüttelsieb *l* geschwemmt wird, das sie entwässert und die „Trübe" in die allen Setzmaschinen gemeinsame Rinne *m* abgiebt. Durch zwei einander gegenüber liegende, durch Schieber *n* regulirbare Schlitze gelangen die Berge in andere Rinnen, aus denen sie durch Harkenketten *k* ausgetragen werden.

Die Feinkornsetzmaschine (Fig. 30 zeigt die Konstruktion einer solchen von Schüchtermann & Kremer) arbeitet nach dem gleichen Prinzip, doch mit dem Unterschiede, dass das Sieb mit einer Lage von zerkleinertem schwedischen Feldspath, dem „Setzbette", bedeckt ist, welches die Schieferpartikel an zu raschem Passiren der Siebfläche hindert. Wenn nämlich der Kolben bei seinem Aufgange, ähnlich wie bei den Grobkornsetzmaschinen, die Wassermasse zu

sich hinzieht, würden sonst die im Wasserstrome vertheilten Schieferstückchen mitgehen, aber auch viele Kohlentheilchen sich diesen bequemen Weg suchen und so bedeutende Verluste entstehen. Hält man dagegen die Schieferstückchen auf, ehe sie zum Setzbett gelangen, indem man sie eine annähernd gleich schwere Masse[1]) passiren lässt, so hindern sie, weil schwerer als die Kohlenpartikel, letztere am Eintritte in die Zwischenräume zwischen den einzelnen Feldspathstückchen, weil solche ja schon ausgefüllt sind beziehungsweise fortwährend aufs neue mit Schieferstückchen gefüllt werden. Die Anwendung eines Setzbettes gestattet auch stärkere Setzsiebe mit grösseren Oeffnungen. Eine vollkommene Trennung des Schiefers von der Kohle kann nur erfolgen, wenn die Kohlentheilchen schwimmen und das Wasser unausgesetzt steigt und fällt. Ist die Korngrösse der Feldspathstückchen für eine bestimmte Kohle ein Mal richtig gewählt, ebenso die Dicke des Bettes und die zutretende Wassermenge richtig regulirt, so gehen die Apparate mit sehr grosser Genauigkeit, so dass z. B. bei den Wäschen in Westphalen die einzelnen Aschenbestimmungen selten grössere Schwankungen als 0,5 % mehr oder weniger wie das Mittel des einzelnen Apparats ergeben. Zu vollkommener Scheidung lässt man das Waschgut zwei direkt neben einander stehende solche Setzmaschinen passiren.

Vor der Behandlung in der Feinkornsetzmaschine unterliegt die Feinkohle häufig noch einer besonderen Klassirung im Spitzkasten, den der mit Kohlenmaterial beladene Wasserstrom mit abnehmender Geschwindigkeit durchfliesst.

Die auf diese Weise erzielte Reduktion des Aschengehalts betrug bei einigen Lührig'schen Kohlenwäschen nach Preissig:

	Aschengehalt		Korngrösse
	Rohkohle	Gewaschene Kohle	
	Prozent		
Zeche Wolfsbank in Westphalen . . .	8—10	2,79	bis 6 mm
Hörder Kohlenwerke in Westphalen .	22	3,5—5,77	„ 8 „
Neu-Laurweg bei Kohlscheidt, Revier Aachen	12—14	4	„ 6 „
Forstschacht bei Oberhohndorf, Kgr. Sachsen	22—24	5,8—6	„ 6 „
Brückenbergschacht Nr. 2, Kgr. Sachsen	25	5—6	„ 8 „
Wilhelmschacht I zu Reinsdorf, Kgr. Sachsen	?	4,2	„ 8 „
Bockwa-Hohndorf-Vereinigtfeld, Kgr. Sachsen	16	4,1	?
Meyram-Schacht bei Gottesberg, Prov. Schlesien	17—18	4,5—6,35	„ 6 „
Orzesche in Oberschlesien	18—25	4,5—6	„ 6 „

Betreffs anderer Formen von Setzmaschinen vergl. das genannte Werk von Lamprecht.

Eine andere Art der trockenen Aufbereitung, mittelst des kontinuirlichen Luftstromes, wurde von Hochstrate eingeführt und gestattet die

[1]) Das S. G. des Schiefers beträgt 2,4 bis 2,5, das des Feldspaths 2,6 bis 2,7.

Gewinnung feinen Kohlenstaubes. Hiebei passiren die einer Trommel entfallenden Kohlenklassen 0 bis 5, 5 bis 6, 6 bis 7 und 7 bis 8 mm jede für sich einen Windapparat, in dem ein der Korngrösse seiner Stärke nach angepasster Luftstrom die ganzen einfallenden Kohlenmassen in einer engen Eintrittsöffnung zunächst voraustreibt und dann in einem um ca 60° ansteigenden Windkanale von entsprechend grösserer Weite die über 2 mm grossen Kohlenkörner und noch viel kleinere Bergetheilchen in flachen Bogen nach ihrem absoluten Gewicht auf den Boden des Kanals niederfallen lässt, wo sie selbstthätig gegen die Richtung des Luftstromes hinabrollen und zu weiterer Verarbeitung fortgeführt werden, während die gereinigte Feinkohle der Staubkammer zugeführt wird.

Zur Entwässerung der aufbereiteten Kohlen lässt man die gröberen Korngrössen über Siebe oder gelochte Transportbänder gehen oder erwärmt sie in Schnecken mit doppelwandiger Umhüllung mit

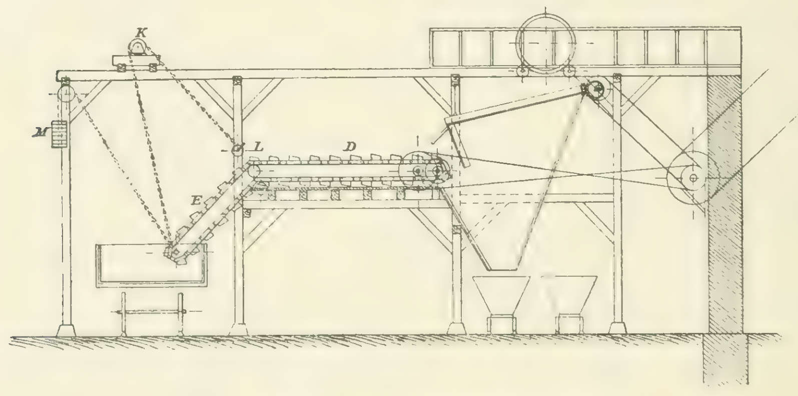


Fig. 31 Cornet's Verladeband

Dampf; Feinkohle lässt man in Klärbassins oder Spitzkästen sich absetzen, trägt sie durch Paternosterwerke mit gelochten Bechern oder Schnecken aus oder trennt sie durch besondere Vorrichtungen, wie das Bacher'sche Schmandband, welches durch ein nahe über dem festen Boden des verhältnissmässig kleinen Absatzgefässes fortgeführtes bewegliches Band die auf demselben sich absetzenden festen Theile der verarbeiteten Trübe aus der Flüssigkeit austrägt.

Um den Transport endlich der Kohlen in den verschiedenen Stadien der Zerkleinerung und Scheidung mit möglichst geringer Beschädigung der Stücke durch Abrieb bewerkstelligen zu können, bedient man sich besonderer Transportbänder, unter denen das Cornet'sche Verladeband (Fig. 31)[1]) sich besonderer Verbreitung erfreut. Dasselbe besteht aus einer Gliederkette *D* mit einem beweglichen Arm *E*, der bis in die untergestellten Wagen hinuntergelassen werden kann. Die Gliederkette ist ihrer ganzen Länge nach mit aufgenieteten Blechkästen besetzt, welche ein Abrutschen der Materialien, besonders bei steilerer Stellung des beweglichen Armes, verhindern. Die Einstellung des letzteren wird durch eine Kette besorgt, die einerseits

[1]) In der Konstruktion der Firma Schüchtermann & Kremer in Dortmund.

durch Gegengewichte M ausbalancirt, andererseits über die Rolle K geführt ist und durch die Kurbel L verlängert und verkürzt werden kann.

Die Figg. 32—36 stellen die gesammte Anordnung [1]) einer von Lührig für die Firma Merry & Cunninghame in Glasgow eingerichteten Kohlenwasch- und Aufbereitungsanstalt dar, in der die frisch

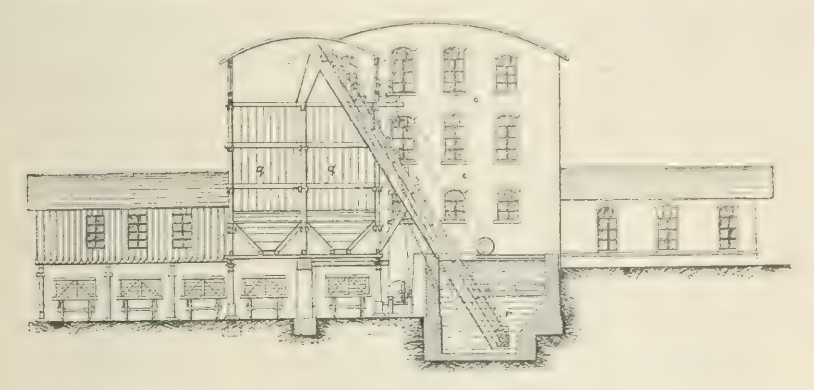


Fig. 32—36. Kohlenwasch- und Aufbereitungsanstalt.
Fig. 32. Aufriss und Schnitt nach A. B.

geförderte Kohle vollständig automatisch klassirt und verwaschen und als marktfähige Waare direkt in Eisenbahnwagen verladen wird. Die Anlage, welche die gesammte Förderung dreier grosser Gruben, mehr als 1500 Tonnen täglich, verarbeitet, enthält eine trockene Separation,

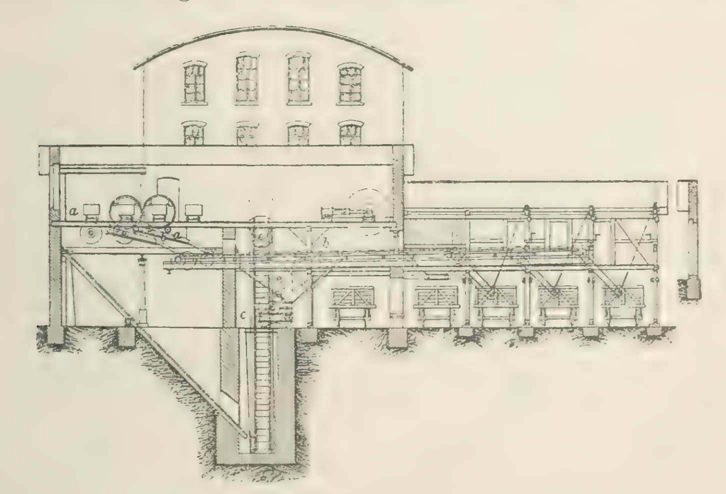


Fig. 33. Aufriss und Schnitt nach E. F.

die eigentliche Kohlenwäsche, eine Einrichtung zur automatischen Verarbeitung des feinsten Schlammes aus dem Waschwasser unter Vermeidung von Schlammteichen und endlich die Verladevorrichtungen. Die per Drahtseilbahn an der Plattform a der trocknen Separation eintreffenden Karren werden vermittelst sogen. Wipper auf Schüttel-

[1]) Nach Engineering **51.** 184.

siebe *b* mit ca. 5 cm grossen runden Löchern entladen. Da die trockne Separation sich in einem besonderen Gebäude befindet und eine eigene kleine Dampfmaschine zum Betriebe ihrer sämmtlichen Apparate besitzt, geht das Abladen der Stückkohle unabhängig vom Gange der eigentlichen Kohlenwäsche vor sich. Der Durchfall der Schüttelsiebe gelangt in einen reichlich 100 Tonnen fassenden Behälter, die Stückkohle gleitet auf Verladebänder und wird durch diese an Eisenbahnwagen abgegeben, die für die einzelnen Kohlenklassen auf verschiedenen Geleisen stehen.

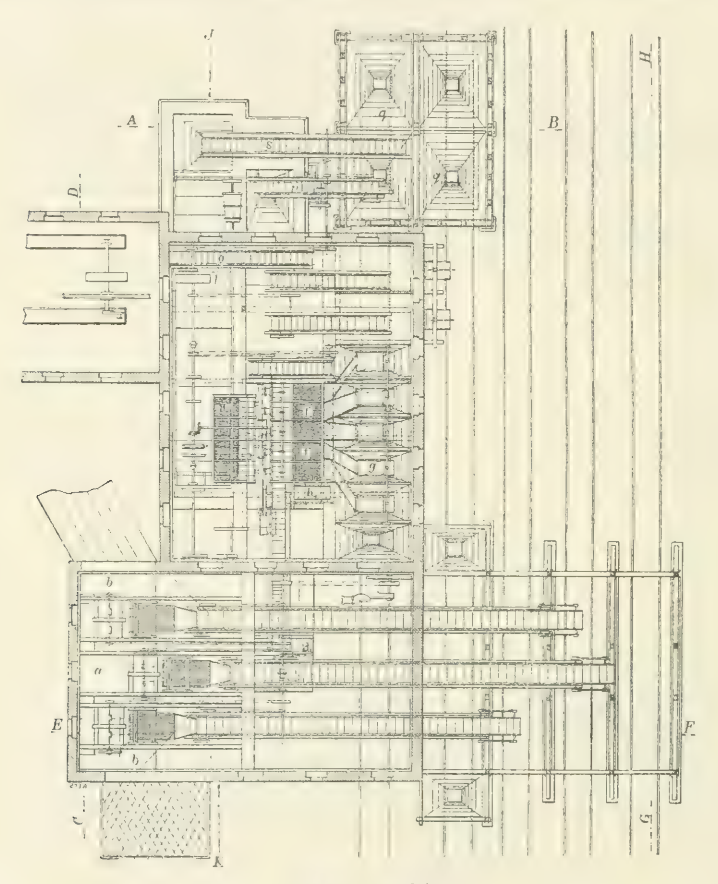


Fig. 31. Grundriss.

Diese Verladebänder bestehen aus einzelnen Stäben mit Zwischenräumen für die Feinkohle, welche durch den unteren rückkehrenden Theil des Bandes zur Wäsche nach dem Behälter *c* zurückgeführt wird. Die grösseren Stücke Schiefer, Steine oder durchwachsene unreine Kohle werden von diesen Bändern mit der Hand ausgelesen, die Steine in Karren geworfen und auf die Halde gestürzt, die unreinen Kohlenstücke in Karren nach einem Kohlenbrecher *d* gebracht und hier zerkleinert, um in der Wäsche zu gute gemacht zu werden; sie kommen dazu vom Brechwerk nach dem Behälter *c*. Ein Elevator *e* hebt die Durchfallkohle aus Behälter *c* zum Oberstock des Waschhauses und übergiebt

sie dort einer rotirenden Klassirtrommel aus durchlochten Stahlblechen mit mehreren koncentrischen Siebmänteln, die das Gut in Nüsse, Bohnen, Erbsen und Staub klassirt. Die verschiedenen Grössen über 8 bis 9,6 mm gehen über Rinnen zu den Grobkornsetzmaschinen *f*, und werden dort in reine Nusskohlen, mit Schiefer etc. durchwachsenes Mittelgut und

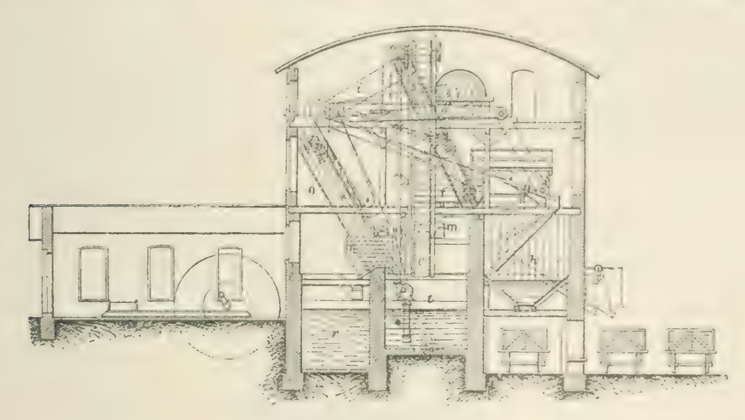


Fig. 35. Querschnitt.

reine Berge zerlegt. Die reine Nusskohle geht, fertig zum Verladen, über Entwässerungssiebe *g* in Verladetrichter *h*; das durchwachsene Mittelgut wird durch eine an der Vorderseite der Setzmaschinen befindliche Schnecke zu einem Elevator an der Seite der Waschkästen be-

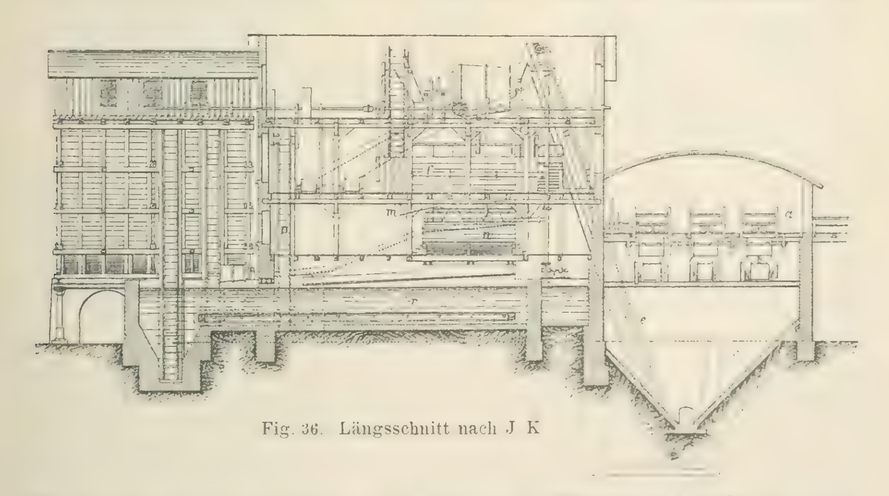


Fig. 36. Längsschnitt nach J K

fördert, von diesem gehoben und durch ein Walzwerk *i* auf dem Oberstock des Gebäudes weiter zerkleinert; die Walzen haben 40,5 cm Breite und 75 cm Durchmesser. Das gebrochene Produkt wird wiederum auf der Setzmaschine verwaschen und giebt reine Kohle, der Abfall wird durch Elevator *k* in einen zur Abfallgrube führenden Kanal gehoben. Die Feinkohle unter 8 mm von der Klassirtrommel gelangt mit dem aus den Grobkornsetzmaschinen ausfliessenden Wasser nach dem Spitzkasten-

system *m*, in welchem der Wasserstrom in Folge seiner abnehmenden Geschwindigkeit die Kohle nach der Korngrösse ablagert. Diese Spitzkästen geben das Material durch Oeffnungen in ihren Böden an die Feinkornsetzmaschinen *n* ab, die mit Lührig'schen Feldspathbetten versehen sind; hier werden die Berge abgetrennt und gehen durch Rinnen nach der Abfallgrube, von wo Elevator *o* die von sämmtlichen Apparaten kommenden Rückstände hebt und nach ihrer Entwässerung in Rinnen zum Transport nach der Halde abgiebt. Die gereinigte Kohle von allen Feinkornsetzmaschinen geht mit dem überfliessenden Wasser nach einer kleinen Entwässerungstrommel aus Kupfersieben mit sehr engen

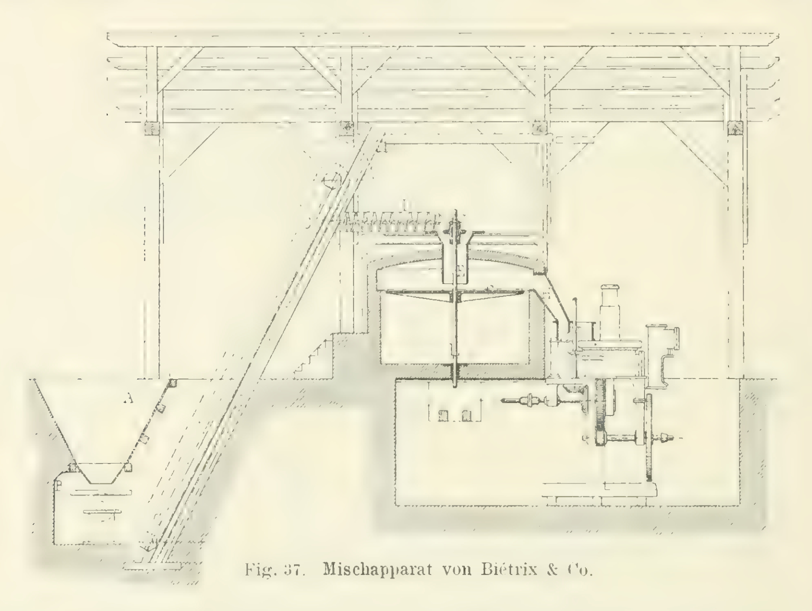


Fig. 37. Mischapparat von Biétrix & Co.

Löchern, durch die die Perlkohle von dem Feinsten getrennt wird. Jene geht über den Elevator *p* nach den grossen Feinkohlenthürmen *q*, die feinste Kohle gelangt mit dem unreinen Wasser nach Lührig's Schlammgewinnungsapparat *r*, der in einer langen Grube unter den Feinkornsetzmaschinen sich befindet und der Hauptsache nach aus einem endlosen, sehr langsam vorrückenden Kratzbande besteht, das die feinste Staubkohle in dem Augenblick, wo sie sich absetzt, aufnimmt. Durch Elevator *s* wird dieselbe zum Feinkohlenthurm *q* gehoben und dort je nach Wahl mit der Feinkohle vereinigt oder besonders aufbewahrt. So wird alles sich absetzende Material sofort entfernt und die dauernd zufliessende Trübe von den verschiedenen Waschapparaten kann rasch die darin enthaltenen Sinkstoffe absetzen. Am anderen Ende dieses Schlammbeckens ist das Wasser soweit klar, dass das überfliessende mit einem geringen Zusatze frischen Wassers im Reinwasserbassin von neuem für die Waschapparate verwandt werden kann. Die Centrifugalpumpe *t* befördert das Wasser wiederum nach den einzelnen Apparaten.

Die Arbeit auf einer deutschen Kohlenwäsche versinnlicht der folgende Stammbaum einer solchen.

Stammbaum

der von Schüchtermann & Kremer erbauten fiskalischen Kohlenwäsche zu Heinitz im Saargebiete, nach Remy[1]).

Stündliche Maximalleistung 50 t Grieskohle bei 150 bis 200 cbm Wasserverbrauch.

Grieskohlen-Aufgabe durch einen Rost von 40 mm Stabweite und Hauptbecherwerk nach der zweitheiligen Vortrommel von 14 und 8 mm Lochweite des inneren bezw. äusseren Siebes.

a) Grobkorn über 14 mm.

Zur cylindrischen Separationstrommel mit drei Feldern von 15, 20, 25 mm Lochweite.

1. Korn von 8 bis 15 mm zur Nusskohlen-Setzmaschine Nr. 4.
2. Korn von 15 bis 20 mm zur Nusskohlen-Setzmaschine Nr. 3.

(zu 1. und 2.:) Hubhöhe 30 cm. Hubzahl pro Minute = 36.

3. Korn von 20 bis 25 mm zur Nusskohlen-Setzmaschine Nr. 2.
4. Korn über 25 mm zur Nusskohlen-Setzmaschine Nr. 1.

(zu 3. und 4.:) Hubhöhe 38 cm. Hubzahl pro Minute = 30.

Kohlen gehen nach einer Entwässerungstrommel von 8 mm Lochweite u. von hier nach dem Kohlen-Spitzkasten, die Trüben nach d. 4 mm Feinkorntromm. (b).	Berge gehen vermittelst Transportschnecke nach einem Entwässerungs-Becherwerk und fallen in den Berge-Spitzkasten.

a) Grobkorn zwischen 14 und 8 mm.

Zur Nusskohlen-Setzmaschine.

b) Feinkorn unter 8 mm.

Nach der Feinkorntrommel von 4 mm Lochweite.

Korn von 4 bis 8 mm.	Korn unter 4 mm.
Zur (doppelten) Feinkorn-Setzmaschine Nr. 1 (mit Feldspathbett auf 11 mm Sieb). Hubhöhe 18 mm. Hubzahl pro Minute = 120.	Zur (doppelten) Feinkorn-Setzmaschine Nr. 2 (mit Feldspathbett auf 7 mm Sieb). Hubhöhe 14 mm. Hubzahl pro Minute = 150.
Kohlen zum Kohlen-Spitzkasten.	Berge zum Berge-Spitzkasten.

Die Grob- und Feinkohle wird durch eine Transportschnecke einem Entwässerungs-Becherwerke zugeführt, welches sie den über dem Cokskohlenthurm stehenden Schleudermühlen zuhebt. Die aus dem Kohlen-Spitzkasten überfliessenden Trüben werden durch eine Centrifugalpumpe nach der Aufbereitung zurückgepumpt.

Die Berge werden aus dem Berge-Spitzkasten durch ein Entwässerungs-Becherwerk nach dem Bergethurm ausgetragen und von hier nach der Halde gefahren. Die überfliessenden Trüben (thonige Wasser) gehen nach vier Klärsümpfen ausserhalb der Wäsche; der Sumpfausschlag wird zur Halde geschafft, die geklärten Wässer gehen mit den Kohlentrüben zur Centrifugalpumpe bezw. Wäsche zurück.

---

[1]) Z. B. H. S. 38. 109.

Die zum Theil abweichenden Apparate und Einrichtungen für die Verarbeitung anthracitischer Kohle, wie sie in den pennsylvanischen Aufbereitungsanstalten gebräuchlich sind, beschreibt Klose (Z. B. H. S. 42. 119).

Briketirung.

Diese Industrie, die heute jährlich Millionen von Tonnen früher nur gering oder gar nicht bewertheter Steinkohlen in ein sehr geschätztes Brennmaterial verwandelt, stammt in ihrer jetzigen Form aus Frankreich. Nachdem man — wie Jars (Metallurg. Reisen I. 307) 1776 und Clère (J. Min. 36. 121) 1813 berichten — in der Gegend von Lüttich und Aachen schon in weit zurückliegenden Zeiten[1]) mit sogen. „Klüten" (boulets, hochets) geheizt hatte, die ein zu kugelförmigen Batzen geformtes und getrocknetes Gemenge von Steinkohlenklein mit 10 bis 15 % Letten dar-

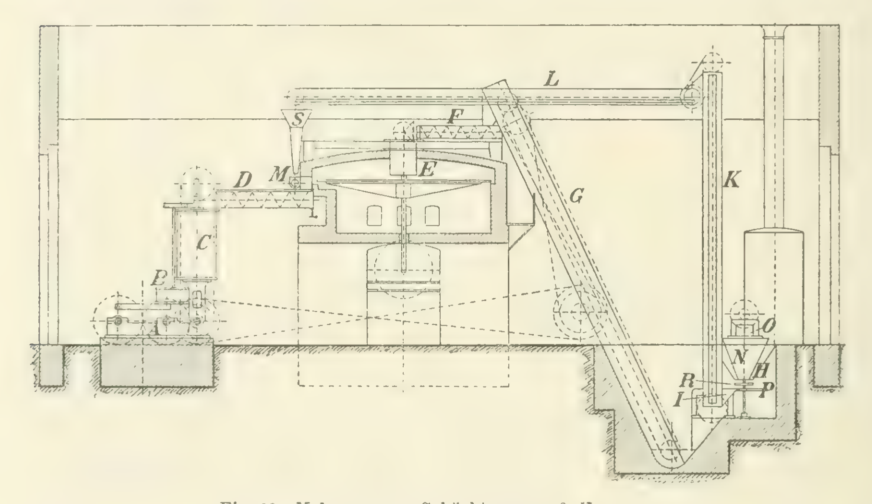


Fig. 38. Malaxeur von Schüchtermann & Kremer.

stellten und in ähnlicher Weise noch jetzt dort erzeugt und verbraucht werden, hören wir von einer Reihe von Versuchen, die Kleinkohle mit allen möglichen brennbaren und nicht brennbaren Stoffen gemengt und unter Zusatz von Wasser zu Kuchen zu formen, die getrocknet als Heizmaterial verwandt werden. Eine fabrikmässige Darstellung aber begann erst, als Ferrand und Marsais 1832 die Herstellung von Presskohlen aus Steinkohlenklein mit Steinkohlentheer betrieben, auf die sie auch ein Patent erhielten. Verbessert wurde das Produkt 1842 durch Anwendung des weichen Steinkohlenpechs (brai gras) als Bindemittel in Marsais' Fabrik zu Bérard bei St. Etienne und 1843 durch Einführung des harten Steinkohlenpechs (brai sec) durch Wylam. Seitdem hat die Erzeugung dieses Brennmaterials (patent fuel, wie es in England heisst) in Folge des starken Anwachsens der gesammten Kohlenförderung, der grossen Preisdifferenz zwischen Stückkohle und Feinkohle und der Verwendung des Fabrikats zur Kesselheizung auf Dampfschiffen und Lokomotiven, sowie zum Export besonders in Frankreich und in Belgien, weniger in England, und seit einigen Jahren auch in Deutschland grosse Ausdehnung gewonnen.

[1]) Nach Menzel und Georg (Handbuch f. d. Bau der Feuerungsanlagen f. häusl., techn. u. gewerbl. Zwecke. Halle 1875/76. 2. 369) sollen die Chinesen auch die ersten gewesen sein, die sich solcher kugelförmigen künstlichen Brennmaterialien bedient haben.

Nach Angabe Kosmann's ist die gegenwärtige Gesammterzeugung der ca. 50 bis 60 französischen Fabriken auf 1,5 Millionen Tonnen jährlich zu schätzen, während 20 Fabriken in Belgien ca. 1 Million Tonnen und ebensoviel die in England und Schottland gelegenen Fabriken produciren; Deutschland erzeugt dieses Fabrikat hauptsächlich im Ruhrrevier und den Rheinlanden, im ersteren etwa 500 bis 600 000 Tonnen pro Jahr, Oesterreich-Ungarn 50 000 Tonnen. Auch Russland und Spanien fabriziren Steinkohlenbrikets, deren gesammte Jahresproduktion in Europa auf über 4 Millionen, gegen 132 000 Tonnen in Amerika geschätzt wird; dazu kommen noch Fabriken in China, Indien und Neuschottland.

Als Rohmaterial dient die Feinkohle der mageren und wenig backenden Sorten, die für die direkte Verfeuerung auf dem Roste zu feinkörnig und zur Vercokung zu kurzflammig ist. Ihres geringen Bitumengehalts wegen kann dieselbe nicht, wie es auch mit den mehr backenden Sorten versucht wurde, nach Art der Braunkohle durch einfachen Druck zusammengeschweisst werden, sondern bedarf zur Erzeugung haltbarer Stücke eines Bindemittels. Als solches sind z. B. Dextrin, Eiweiss, Seetang, Papiermasse (Hilt), Carraghenmoos (Rittler), Zuckermelasse (Saltery) von organischen, Thonerde, Alaun, Wasserglas, Magnesiacement (Gurlt) von anorganischen Verbindungen vorgeschlagen und mit mehr oder weniger Erfolg zur Anwendung gebracht worden; als wichtigstes und geeignetstes Bindemittel aber hat sich das Steinkohlenpech um so mehr bewährt, als in neuerer Zeit neben dem bei der Leuchtgasfabrikation abfallenden auch die in den Cokes- und Hochöfen gewonnenen Theere eine immer ergiebiger werdende Quelle desselben bilden. Als Rückstand bei der Verarbeitung dieser Theere bleibend wird es, je nachdem die Destillation mehr oder weniger weit getrieben wurde, als Hartpech oder Weichpech der Kohle in Mengen von ca. 5 bis 9 % zugesetzt. Da als Hauptbedingung zur Erzielung eines brauchbaren Materials gilt, dass das Bindemittel mit dem Kohlenpulver so innig als möglich gemischt werde und eine vollkommen plastische und gleichartige Masse zur Pressung gelange, andererseits der Preis des Produktes wesentlich von dem Prozentsatze des angewandten Bindemittels abhängt, ist schon auf die richtige Mengung der Bestandtheile besonderes Gewicht zu legen. Dieselbe hat stets auf heissem Wege zu erfolgen; bei Anwendung weichen Pechs wird dieses vorher für sich geschmolzen, während das erst bei 200 bis 300° genügend plastische Hartpech in Pulverform der Feinkohle zugeführt wird, um dann mit diesem auf den nöthigen Wärmegrad gebracht zu werden.

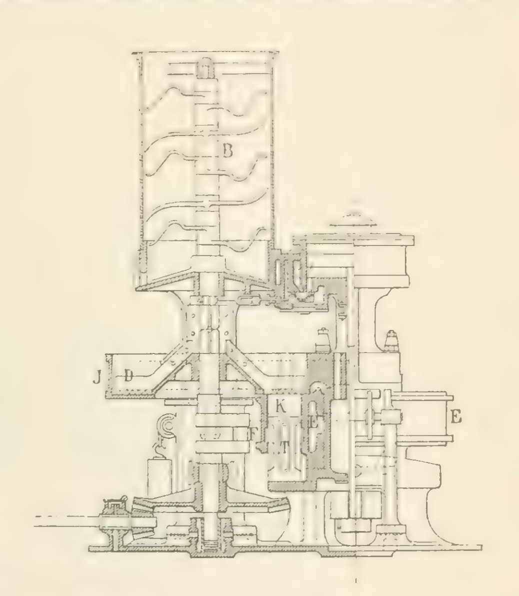


Fig. 39. Briketpresse von Mazeline & Co.

Der Mischapparat von Biétrix & Co. (Fig. 37) ist zur Anwendung von Hartpech konstruirt. Dasselbe wird fein gemahlen, zugleich mit der Kohle in entsprechendem Mengenverhältnisse in den Trichter *A* gegeben, von wo die Masse durch den Aufgaberegulator *B* nach der Becherkette *C* gelangt, die es hebt und in den Trog *D* stürzt, in welchem sich eine Mischschraube bewegt. Die Schraube besorgt die innige Mengung der Kohle mit dem Bindemittel und führt die Masse allmählig dem Trichter *E* zu, durch den sie in den Heizapparat auf die dort rotirende Herdsohle *G* fällt. Die Heizung findet durch direkte Feuerung auf einem seitlich etwas tiefer als *G* gelegenen Roste statt, von wo aus das Feuer die um Achse *L* sich drehende Herdsohle bestreicht. Ein über dieser befindliches Streichwerk, gegen das die Masse beim

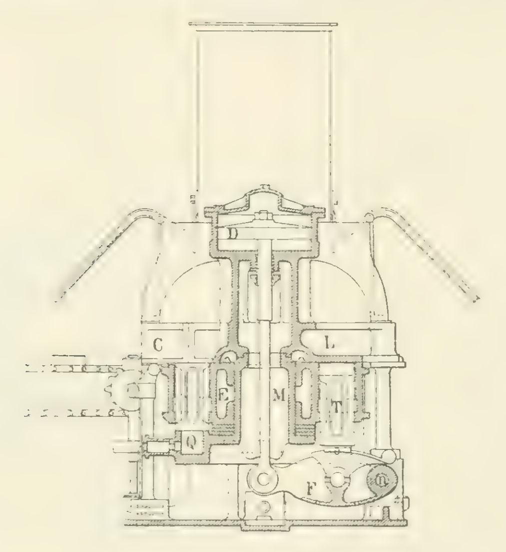


Fig. 40. Briketpresse von Mazeline & Co.

Rotiren des Herdes geführt wird, verändert die Oberfläche derselben beständig. Die Streicheisen sind so gestellt, dass die Masse allmählig nach dem Abfallrohr *H* gelangt, wodurch sie mit einer Temperatur von 95° dem Vertheiler der Briketpresse zugeführt wird. Der Feuchtigkeitsgrad der zur Anwendung kommenden Kohle soll 5 % möglichst nicht überschreiten; wenn derselbe über 10 % hinausgeht, würde eine vorherige Trocknung nothwendig sein.

Nach Schüchtermann und Kremer's Angabe (D. R. P. 28533) kann man an Pech und daher an Kosten sparen, wenn man die Kohle erst allein in dem Biétrix'schen Weichofen erhitzt, dann das Pech zusetzt und das Gemisch nun in einem mit Dampf geheizten Rührapparat (Malaxeur), in dem eine mit Mischflügeln besetzte Achse rotirt, ordentlich durchmengt. Die Kohle wird durch den Trichter *H* (Fig. 38) auf den rotirenden Aufgabetisch *P* gestürzt; derselbe dient dazu, das aufzugebende Kohlenquantum durch einen verstellbaren Abstreicher zu reguliren. Vom Aufgabetisch fällt sie behufs der etwa noch nöthigen Zerkleinerung in die Schleudermühle *I*, wird durch das Becherwerk *G*

zur Transportschnecke *F* gehoben und durch diese zum Wärmofen *E* transportirt. Die von der Feuerung kommenden heissen Gase streichen über den rotirenden Tisch des Wärmofens und erhitzen die Kohle bis zum nöthigen Wärmegrad. Durch einen Abstreicher wird die erhitzte Kohle an einem Punkt der Peripherie des Tisches in die Misch- und Wärmeschnecke *D* abgestrichen. Während die Kohle diesen Weg zurücklegt, wird das Pech behufs Zerkleinerung in die Schleudermühle *O* gegeben und fällt als fein gemahlener Staub durch den neben *H* be-

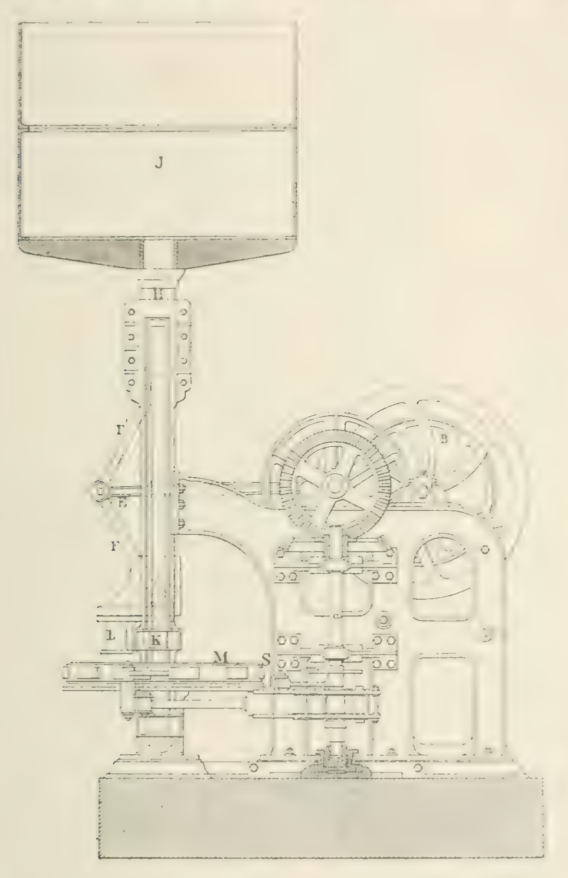


Fig. 41. Briketpresse von Middleton-Detombay.

findlichen Trichter *N* auf den rotirenden Aufgabetisch *R*, der ebenso wie der Kohlenaufgabetisch zur Regulirung des aufzugebenden Pechquantums dient. Der Pechstaub wird durch den Elevator *K* gehoben und gelangt mittelst des Transportbandes *L* durch den Trichter *S* zur Transportschnecke *M* und von dieser zur Misch- und Wärmeschnecke *D*. Durch diese Schnecke wird der Pechstaub mit der im Ofen vorgewärmten Kohle innig gemengt und zu dem Rührwerk *C* transportirt. Die Schnecke wie das Rührwerk ist mit einem doppelten Mantel versehen und werden beide durch Dampf erhitzt. Aus dem Rührwerk gelangt das Gemenge durch den Füllcylinder *B* in die Formplatte der Briketpresse *A*. Wenn

anstatt harten Steinkohlenpechs Theer oder flüssiges Steinkohlenpech als Bindemittel benutzt wird, so wird dasselbe direkt in die Misch- und Wärmeschnecke *D* zu der im Ofen vorgewärmten Kohle aufgegeben. Häufig erweist sich eine Heizung mit überhitztem Dampf bis zu 200 bis 350° als vortheilhaft, statt dessen man auch die Feuergase eines eigenen kleinen Ofens oder des Dampfkessels durch einen Injektor ansaugt.

Das auf die eine oder andere Art bereitete Gemenge wird dann bei geringerer Wärme — ca. 95° ist die günstigste Temperatur — und unter einem Drucke von 100 bis 200 Atmosphären zu festen Stücken gepresst. Die hiebei zur Verwendung kommenden Apparate zerfallen in Stempelpressen mit geschlossener oder mit offener Form und Tangentialpressen.

Nach der erstgenannten Art, mit Pressstempel und geschlossener Form, arbeitet die Presse von Mazeline & Co. (Fig. 39 u. 40). In der rotirenden Drehscheibe *C* befinden sich zehn rechteckige Formen,

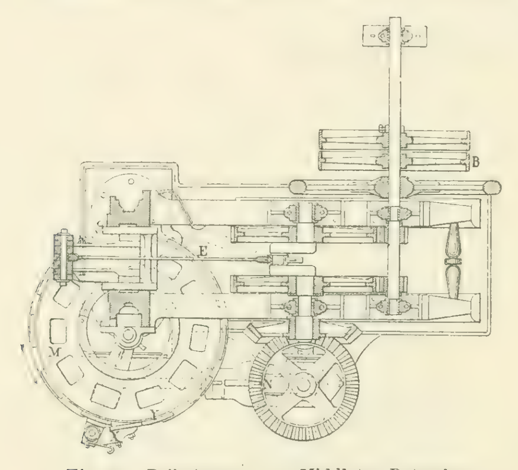


Fig. 42. Briketpresse von Middleton-Detombay.

die mit Stahlblech oder Bronze ausgelegt sind. Das Gemenge von Pech und Kohlenklein wird im Malaxeur *B* durch einströmenden überhitzten Dampf zu einer plastischen Masse verarbeitet und fällt dann in den Trog *J*, von wo aus es durch die rotirenden Arme des Vertheilers *D* in die Formen *K* gefüllt wird. Den Boden jeder Form bildet die obere Fläche eines prismatischen Pressstempels, der in der Form steckt; gelangt nun die mit Masse gefüllte Form über den Balancier *F*, der sich um den festen Punkt *n* dreht, so hält die Scheibe in der rotirenden Bewegung inne, der Dampf tritt unter den Kolben *D*, wodurch beim Aufgange desselben mit Hülfe der Hubstange *M* durch den Balancier *F* der Pressstempel *T* in die Form gedrückt und die Masse gegen die feste Platte *L* gepresst wird. Das Volumen der Masse wird somit um eine der Hubhöhe des Pressstempels entsprechende Grösse reduzirt. Der Balancier *F* ist mit einer Schwinge *o* versehen, die einen gekrümmten Kopf besitzt, mittelst dessen sie stets axial gegen die Pressstempel *T* beim Aufgange des Balanciers drückt. Die Pressstempel ruhen auf einer schiefen Fläche *Q*; die Stempel, die sich nach jeder Pressung in Folge der Drehung der Drehscheibe *E* auf dieser schiefen

Fläche Q fortbewegen, werden also mehr und mehr gehoben, bis sie endlich die ganze Form ausfüllen und somit die Brikets aus der Form herausdrücken. Ist dies geschehen, so werden die Brikets von einer beweglichen Schaufel erfasst und auf eine rotirende Leinewand geschoben, die sie zum Magazin oder den Waggons führt. Die Umdrehung der Drehscheibe erfolgt mit Hilfe eines Sperrkegels, der durch ein Räder-

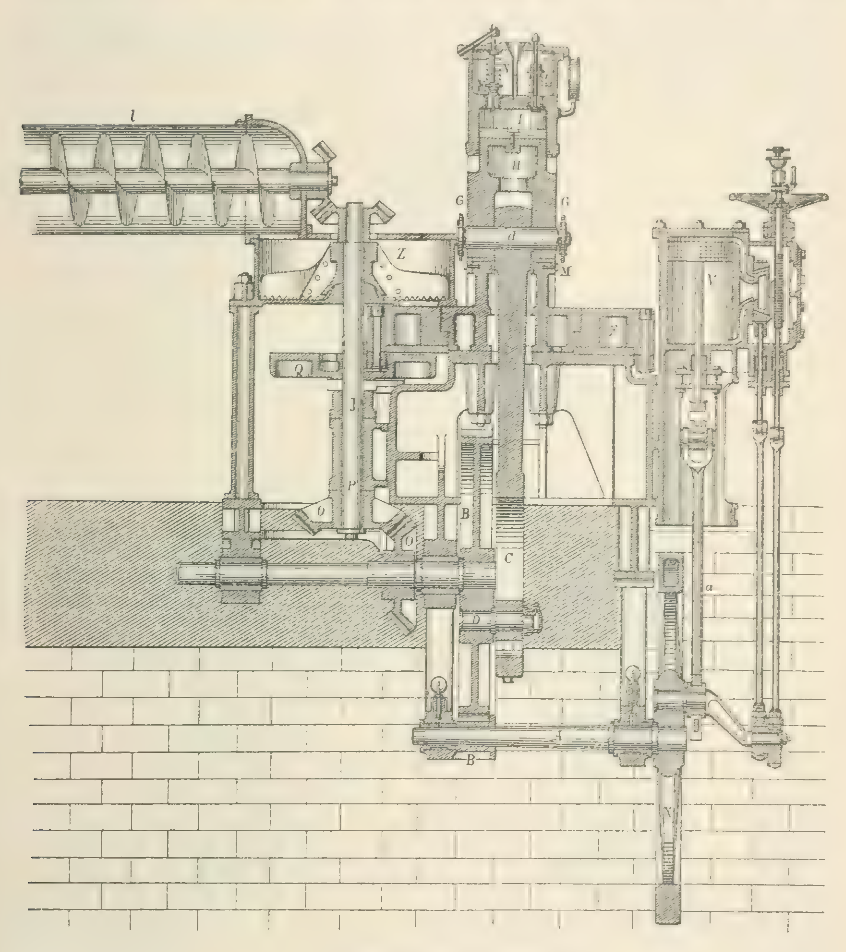


Fig. 43. Biétrix-Presse, Längsschnitt.

werk in Bewegung gesetzt wird. Die Formen können je nach Bedürfniss für grössere und kleinere Brikets eingerichtet werden.

Bei der Middleton-Detombay-Maschine (Fig. 41 u. 42) erfolgt die Pressung indirekt mit Hülfe eines Kniehebels FF', der durch die Räder B und Kurbelstange E in Bewegung gesetzt wird. Auf den Kniehebeln lastet ein mächtiges Gewicht J, das aus einem eisernen Kasten besteht, der mit Steinen gefüllt ist. Dieses Gewicht J hat die eigentliche Pressung zu verrichten und kann je nach Erforderniss vergrössert und verkleinert werden. Die rotirende Platform M ist mit

Formen versehen, die, nachdem sie durch den Vertheiler gefüllt sind, unter den Stempel K gelangen, der die Pressung verrichtet. Der Stempel L, der an dem Pressstempel K befestigt ist und die abwärtsgehende Bewegung mit ihm gleichzeitig macht, bewirkt die Entleerung der Form, indem er den gepressten Kohlenziegel herausdrückt. Die Bewegung der Scheibe M wird durch den Sperrkegel X bewirkt, der in die Zähne des Sperrrades Y eingreift.

Bei der Biétrix-Presse (Fig. 43 bis 45) wird die Bewegung durch den Dampfcylinder V und den darin befindlichen Kolben erzeugt und

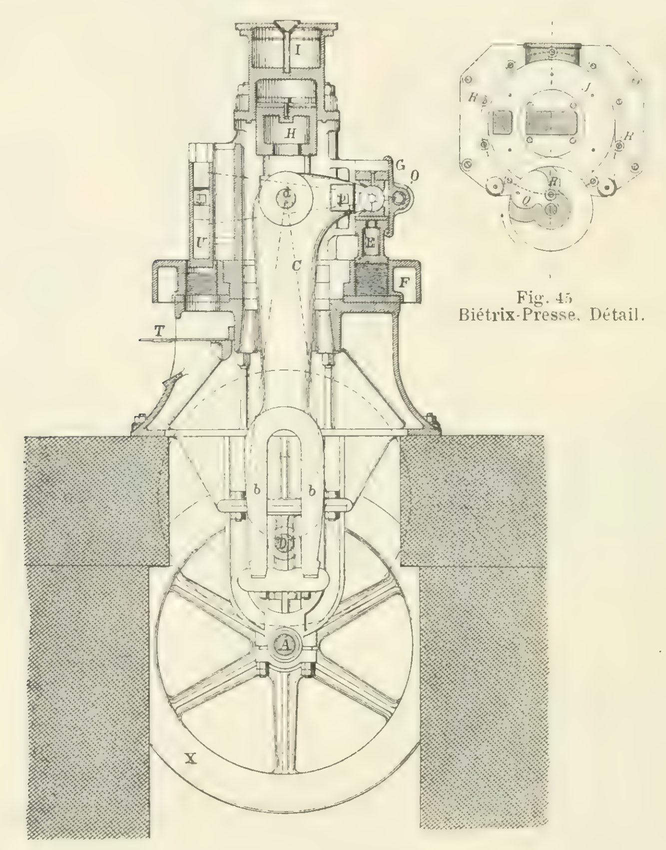


Fig. 45
Biétrix-Presse. Détail.

Fig. 44. Biétrix-Presse, Querschnitt.

vermittelst der an dem Kolben befestigten Pleuelstange a auf das Schwungrad X, das auf Welle A sitzt, übertragen. Die Rotation von A wird durch eine Zahnradübertragung auf Rad B fortgepflanzt, auf dessen einer Speiche sich der Zapfen D befindet. Dieser spielt beim Rotiren des Rades B in dem Schlitz $b\,b$ des hebelartigen Pressstempels C auf und ab und ertheilt diesem eine hin- und hergehende Bewegung. Hebel C ist um Achse d drehbar und hat zwei Arme, einen langen und einen kurzen, an welch letzterem das pressende Piston E sitzt. Die Entfernung der Brikets aus den Formen bewirkt Piston U, welches an einem Rahmen sitzt, der um den festen Punkt o drehbar ist, welcher

seinerseits sich mit dem Presshebel im Punkte p in Verbindung befindet. Hiedurch wird bewirkt, dass die abwärtsgehende Bewegung des Pistons E durch Vermittelung des Rahmens $G\,G$ auch von Piston U mitgemacht, dadurch der gepresste Kohlenziegel aus der Form herausgedrückt wird und auf den Tisch T oder eine rotirende Leinewand fällt. Die Achse d, um die sich der Presshebel C bewegt, stützt sich gegen das Piston H einer hydraulischen Vorrichtung I, die mit den Ventilen K und L versehen ist. Diese öffnen sich sobald der auf die Brikets ausgeübte Druck die beabsichtigte Höhe erreicht hat. Mit Hülfe eines Manometers und der Ventilschraube N, durch die man Wasser aus der hydraulischen Vorrichtung auslassen kann, ist der Druck auf die Brikets regulirbar; derselbe darf bei der Maschine eine Stärke von 150 kg pro qcm der Briketfläche erreichen. Die Umsetzung der mit den Formen versehenen Scheibe F erfolgt mit Hülfe des Excentrics Q, welches auf

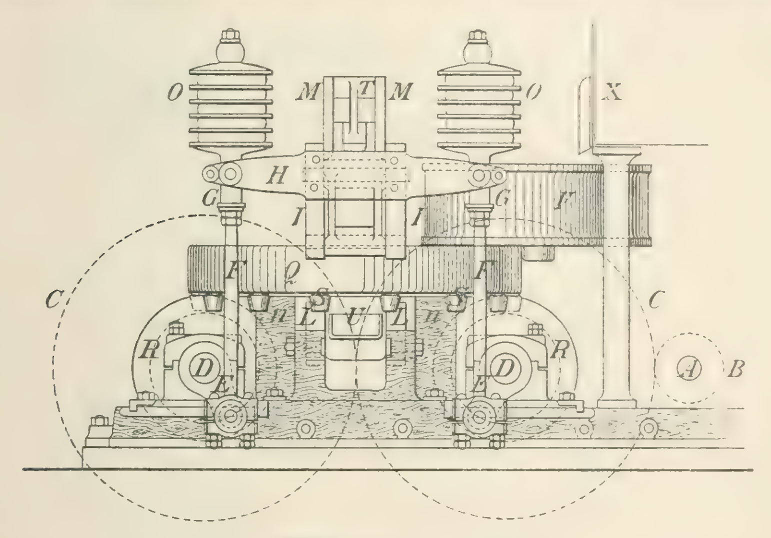


Fig. 46. Couffinhal's Presse, Vorderansicht.

der stehenden rotirenden Welle P befestigt ist. Die Art der Umsetzung ist aus Fig. 45 ersichtlich. Das Excentric fasst beim Rotiren um Welle P hinter die in der Drehscheibe befestigten Zapfen R und dreht die Scheibe so weit, dass sie bei der folgenden Rotation den nächsten Zapfen R ergreifen kann. Die Form des Excentrics ist derartig, dass beim Ergreifen des Zapfens R die Bewegung der Drehscheibe allmählig beginnt, sich sehr schnell verstärkt, dann wieder verlangsamt bis zu völligem Stillstande. Auf diese Weise ist die Umsetzung der Drehscheibe genau fixirt, so dass die Formen stets ganz genau an dieselbe Stelle rücken und der Pressstempel E bei seinem Niedergange in die Form hineintreten muss. Die Füllung der in der Drehscheibe befindlichen Formen besorgt der Vertheiler Z, der an der Welle P angebracht ist und durch sie seine rotirende Bewegung erhält. Dem Vertheiler wird die Masse durch Schnecke l zugeführt in den Fällen, wo die mit Brei vermengte Kohlenmasse direkt in einem Ofen durch Feuer erhitzt worden ist und beim Austritt aus dem Ofen in die Schnecke fällt.

Werden jedoch die Kohlen- und Breimassen durch überhitzten Dampf erwärmt, so ist über Z ein Malaxeur angebracht, dem ein Becherwerk die zerkleinerte Kohlen- und Breimasse zuführt. In den Malaxeur wird überhitzter Dampf geleitet, welcher die Masse plastisch machen soll. Das Becherwerk und der im Malaxeur rotirende Messerapparat erhalten ihre Bewegung durch Zahnradübertragung von der Welle P. Bei normalem Gang der Maschine lässt man die Zahl der Hübe in der Regel nicht über 20 pro Minute hinausgehen.

Eine durch beiderseitigen Druck arbeitende Maschine, wodurch sowohl die Masse der erzeugten Brikets eine gleichmässigere, als auch die Beanspruchung der Formscheibe eine geringere wird, ist die Presse von Couffinhal in St. Etienne (D. R. P. 15239), die in Fig. 46 in der Vorderansicht, in Fig. 47 in der Seitenansicht und in Fig. 48 im Grundriss dargestellt ist. Die Welle A treibt vermittelst des Triebes B die

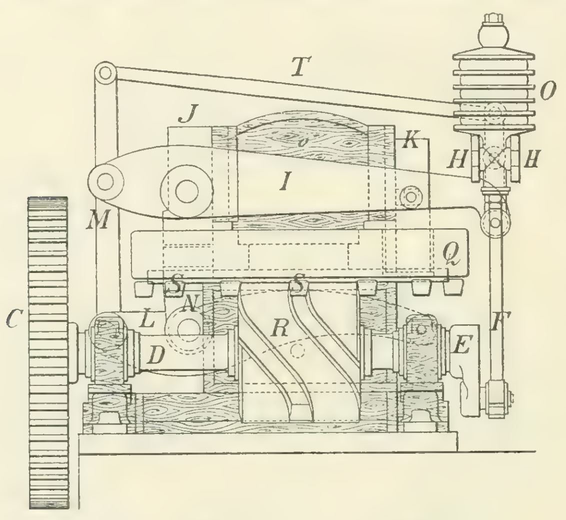


Fig. 47. Couffinhal's Presse, Seitenansicht.

Räder C, welche auf die Wellen D aufgekeilt sind. Letztere tragen auf den den Zahnrädern entgegengesetzten Enden die Kurbeln E, welche die Flügelstangen F in Bewegung setzen. Diese Flügelstangen sind vermittelst der Kreuzstücke G mit dem Querstück H verbunden, welches seine Bewegung den Hauptbalanciers I mittheilt. Die oberen Balanciers I tragen den Presskolben J und den Ausstosskolben K. Dem Presskolben J gegenüber befindet sich ein Presskolben N, welcher an den unteren Balanciers L befestigt ist. Die Balanciers L sind am Gestell drehbar und an ihren freien Enden durch die Zugstangen M mit den Balanciers I verbunden. Die Balanciers I und K mit den beiden Kolben J und N wirken zusammen wie die beiden Schenkel eines Nussknackers. Zur Begrenzung des Druckes auf die Brikets sind die Kreuzstücke G auf den Zugstangen F, welche die oberen Balanciers in Bewegung setzen, nach oben hin etwas beweglich, was durch Anwendung von Kautschukbuffern O erreicht ist. Statt der Buffer O kann man auch Metallfedern anwenden, oder das Querstück H durch eine grosse Lamellenfeder ersetzen. Die Maschine ist mit einem horizontalen Formentisch Q

versehen, der mittelst Eingriffs daran befestigter Leitrollen S in Führungskurven der beiden Führungscylinder R bewegt wird. Die Cylinder R haben Einschnitte von einer bestimmten Form, die es ermöglicht, die Bewegung mit einer möglichst geringen Geschwindigkeit beginnen und aufhören zu lassen. Die Bewegungskurve ist aus zwei Parabeln zusammengesetzt. Die Leitrollen S gelangen der Reihe nach in die Vertiefungen der Führungscylinder R und werden durch die Seitenflächen der Vertiefungen fortgeschoben. Die Formplatte gelangt zur Ruhe, wenn die Leitrollen in die zur Achse der Führungscylinder normalen Theile der Vertiefungen kommen; sie wird in Ruhe gehalten durch sechs Leitrollen, von denen drei ihre Bewegung nach vorwärts, drei die nach rückwärts verhindern. Die Bewegung der Formplatte wird durch dieselbe Anzahl Leitrollen bewirkt, wenigstens während des grössten

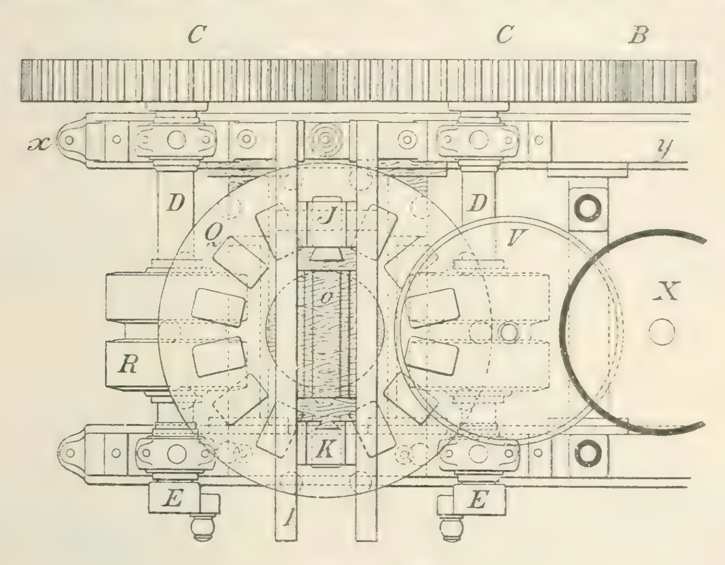


Fig. 48. Couffinhal's Presse, Grundriss.

Theiles des Weges. Durch die Verbindung der beiden Führungscylinder wird jede Kraftäusserung aufgehoben, die auf das Gestell, welches die Formplatte trägt, ausgeübt werden könnte. Die Formplatte ruht schwebend und dreht sich um sich selbst, indem sie nur durch ihr Gewicht auf die Stücke einwirkt, durch die sie getragen wird. Die Zugstange T bildet ein Parallelogramm, um die Flügelstangen F nahezu in vertikaler Lage zu erhalten; diese Flügelstangen werden trotzdem eine kleine seitliche Bewegung machen, welche durch die Kugelform der Kurbelzapfen gestattet ist. Das Gestell der Maschine besteht aus zwei Seitenplatten m, welche durch zwei Zwischenstücke n verbunden sind, die ihrerseits die Centralführung des Tisches und die Führungen o der Balanciers und der Kolben tragen. Die ausgepressten Brikets fallen auf eine bewegliche Klappe U oder auf ein Band ohne Ende, welches direkt unter der Maschine angebracht wird. Die Füllung der Formen geschieht durch einen gewöhnlichen Vertheilungsapparat V, welcher durch ein Mischwerk X oder irgend einen Ofen gespeist wird.

Die Feder Y bezweckt, die unteren Balanciers in ihre normale Lage zurückzuführen, nachdem sie sich für das Pressen der Brikets gehoben hatte. Ein innen liegendes Rohr Z bildet die Grenze für die Zusammendrückung dieser Feder für den Fall z. B., dass die Balanciers keine Brikets mehr zu pressen, sondern nur auszupressen haben.

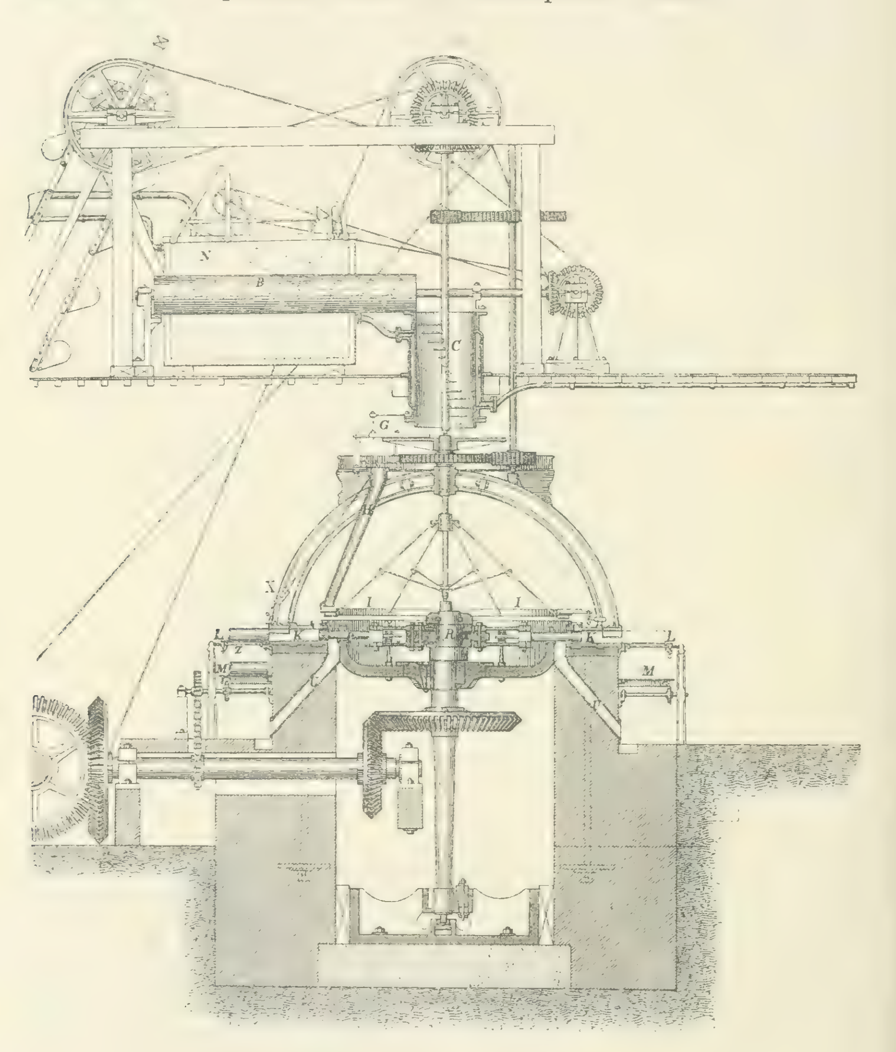


Fig. 49. Evrard's Briketpresse.

Eine mit offener Form arbeitende Presse ist diejenige von Evrard (Fig. 49 u. 50). Dieselbe liefert cylindrische Brikets, indem sie die präparirte Kohlenmasse analog der für Braunkohlenbrikets gebräuchlichen Exterpresse in einer beiderseits offenen cylindrischen Form mit Hülfe eines Stempels kontinuirlich zusammenpresst. Die Reibung, die die Masse an den Cylinderwänden erfährt, ist der einzige Widerstand, der dem pressenden Stempel entgegengestellt wird, doch ist dieselbe

eine sehr bedeutende, bei zunehmender Länge der Röhre wachsende: nach Evrard zerspringt eine solche cylindrische Röhre aus Gusseisen von 0,08 m Durchmesser und 0,03 m Dicke, wenn man eine 35 bis 40 cm lange Säule von Grusskohlen hindurchtreibt. In Fig. 50 ist *K* eine cylindrische Röhre, im Längsschnitt nach der Achse gezeichnet, *O* eine Oeffnung, durch die die zu pressende Materie eingeführt wird; *P* ist der Pressstempel, der frei in der Röhre *K* spielt, mit einem Hub von 16 cm, wovon 4,5 in der Röhre selbst von *a* bis *b*. Der Stempel bedeckt also abwechselnd die Oeffnung *O*, bei seinem Zurückgehen wird die Form gefüllt. *F* ist ein am oberen Ende der Form angebrachter cylindrischer Deckel mit einer Abschrägung von 5 mm. Eine auf diesen Deckel wirkende Feder gestattet eine Verengerung und Erweiterung der Ausgangsöffnung, wodurch am Ausgange eine variable Pressung der Brikets stattfinden kann; diese Vorrichtung ist vorzüglich geeignet, ungleiche Beschaffenheit der Mischung durch Unregelmässigkeit im Aufgeben der Masse auszugleichen. Die Maschine besitzt 16 dieser cylindrischen Formen, die auf der festen Scheibe *S* befestigt sind. Die

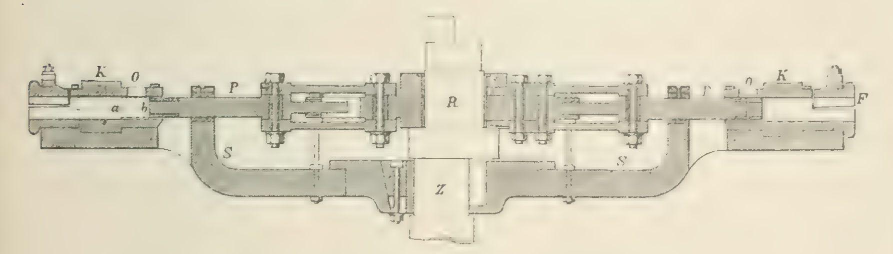


Fig. 50. Evrard's Briketpresse, Détail.

Pressstempel *P* erhalten ihre Bewegung durch den Zapfen *R*, der excentrisch auf der rotirenden Hauptwelle *Z* sitzt. Das Kohlenklein wird nun durch Becherwerk *f* gehoben und in den Trog *B* gestürzt, wo die Mengung mit flüssigem weichem Pech stattfindet. Das letztere wird in heissflüssigem Zustande mit Dampf in das Reservoir *N* gepumpt, von welchem es in den Trog *B* vertheilt wird. Dieser Trog besitzt einen doppelten Mantel, in dem Dampf cirkulirt, um die Masse warm zu halten. Die in dem Troge rotirende Schnecke befördert die Masse in den Malaxeur *C*, wo die rotirenden Messerchen *a* eine innige Mengung der Kohle mit dem Pech besorgen. Auch der Malaxeur hat doppelte Wände und wird durch dazwischen cirkulirenden Dampf beständig warm gehalten. Die auf der rotirenden Plattform *D* ruhende Masse fällt von hier mit Hülfe der Kratzeisen *G*, die durch Schraube *N* verstellbar sind, durch die 4 Röhren *H* auf die rotirende Plattform *I*, von wo sie durch Streichhölzer gleichmässig in die 16 Pressformen vertheilt wird. Die aus der Form an deren offenem Ende austretenden Cylinder zusammengepresster Masse gelangen auf eine Drehbrücke *z*: sobald sie hier eine bestimmte Länge von 50 bis 60 cm erreicht haben, stossen sie gegen die Auslösevorrichtung *L*, die Brücke geräth ins Schwanken, die Brikets brechen an der Form, also in der gewünschten Länge ab und fallen auf den rotirenden Tisch *M*, der sie den Waggons zuführt. Die Drehbrücke klappt dann durch Wirkung eines Gegengewichts zurück und

das Spiel beginnt von neuem. Die Oeffnungen U unmittelbar hinter jeder Form dienen dazu, das in der Masse enthaltene Wasser, das bei der Pressung nach hinten fliesst, abzuleiten. Die Dichte der mit dieser Maschine hergestellten Brikets erreicht fast die der Stückkohle.

Tangentialpressen, die mit geschlossenen Formen arbeiten, sind die von Zimmermann, Hanrez & Co. konstruirte, welche eiförmige, und die Billan'sche Presse, die in eigenthümlicher Weise kugelförmige Brikets erzeugt. Auf diese sei hier nur hingewiesen.

Ausser den angeführten ist noch eine ganze Anzahl anderer Pressen theils früher in Anwendung gewesen, theils noch in Gebrauch, besonders auch zur Erzeugung anderer Formen von Brikets, wie der hohlen und der durchbohrten, welche letzteren besonders in Frankreich für den Kaminbrand sehr in Aufnahme gekommen sind.

Als wichtigste Vorzüge der Steinkohlenbrikets als Heizmaterial gelten neben der bequemen Lagerung und Verfeuerung der an Form und Gewicht unter einander ganz gleichen Stücke ihr hoher, sehr lange unverändert bleibender Heizwerth sowie ihre leichte Entzündlichkeit und lebhafte und vollständige Verbrennung bei geringer Rauchentwickelung. Ueber ihre Wärmeentwickelungsfähigkeit im Vergleich mit entsprechenden Rohkohlensorten entnehmen wir einer Zusammenstellung Preissig's folgende auf deutsche Verhältnisse bezügliche Daten [1]):

No.			Aschengehalt %	Verdampftes Wasser pro 1 kg Kohle kg	Bemerkung
		I. Rohkohlen.			
1.		Kohlscheid, Flammkohle . . .	2,65	8,572	Die unter No. 5 aufgeführten Kohlen sind solche, welche allen seitens der kaiserl. Marine für den Gebrauch an Bord der Schiffe gestellten Anforderungen genügt haben.
2.		„ magere Kohle . .	8,67	8,582	
3.	Westphalen	Fettkohlen, 174 Proben . .	2,97—18,98	6,94—9,28	
	Westphalen	„ Durchschnitt .	6,21	8,446	
4.	Westphalen	Esskohlen und magere Kohlen 15 Proben .	6,80—16,06	7,03—8,52	
	Westphalen	Esskohlen und magere Kohlen Durchschnitt	10,30	8,050	
5.	Westphalen	Ausgewählte Kohlen, 56 Prob.	2,96—8,37	8,33—9,28	
	Westphalen	„ „ (54 Proben Fettk., 2 Prob. Essk.), Mittel	5,18	8,647	
		II. Brikets.			
6.		Kohlscheid I	2,52	8,661	
7.		„ Ia, 2 Pr. Durchschnitt	8,84	8,249	
8.	Westphalen	Blankenburg, Durchschnitt 7 Proben	8,87	8,479	
9.	Westphalen	Bommerb. Tiefbau, Durchschnitt 1 Probe	7,57	8,370	
10.	Westphalen	Caroline, Durchschnitt 2 Pr.	9,87	8,410	
11.	Westphalen	Dahlhauser Tiefbau, Durchschnitt 4 Proben	7,77	8,520	
12.	Westphalen	Franziska, Durchschnitt 1 Pr.	5.98	8,826	
13.	Westphalen	Herne-Bochum, Durchschnitt 4 Proben	4,18	8,401	
14.	Westphalen	Neu-Iserlohn, Durchschnitt 2 Proben	5,37	8,689	

[1]) Die Angaben sind den Ergebnissen der vergleichenden Versuche entnommen, die auf der kaiserl. Werft zu Wilhelmshaven vom J. 1874 bis 1. Oktober 1886 ausgeführt wurden. (Zusammenstellung dieser Versuche, Berlin 1886.)

No.		Aschengehalt %	Verdampftes Wasser pro 1 kg Kohle kg	Bemerkung
15.	Westphalen: Rhein-Elbe und Alma, Durchschnitt 2 Proben	7,99	8,245	
16.	Viktor, Durchschnitt 1 Probe	6,55	8,825	
17.	Durchschnitt aus 24 Proben	7,34	8,490	
18.	Ausgewählte Brikets, 12 Prob.	3,72—8,03	8,30—9,16	[1]
	„ „ Durchschn.	6,17	8,639	

Zur Untersuchung der Brikets auf ihren Gehalt an Bindemittel hat Gerard Deslaurier (Vergl. Karmarsch und Heeren's techn. Wörterbuch. 2. 39) die Anwendung von Schwefelkohlenstoff empfohlen, der Theer und Pech auflöst, so dass die Kohlenstückchen aus einander fallen. Man digerirt ca. 10 g der Brikets mit Schwefelkohlenstoff und bestimmt die Menge des aufgelösten Theers oder Pechs aus dem Gewichtsverluste oder durch Verdunsten; ob Theer oder Pech verwandt worden, ergiebt sich daraus, dass Steinkohlentheer bei der Behandlung mit Schwefelkohlenstoff 23,8 % eines kienrussähnlichen Gemenges zurücklässt. Erhitzt man den Rückstand von der Verdunstung des Extraktes mit Schwefelkohlenstoff auf 200 ° C., so verliert dabei der Theer 8,16 % leichtflüchtige Oele; beim Erhitzen bis zu 300 ° verliert das fette Pech 16,06 % schwerflüchtige Oele, während trockenes Pech nichts verliert. Man erhält nämlich durch Abdestilliren des Theers bei 200 ° das fette Pech, das 27 % unlösliche Theile enthält, und durch Destillation bei 300 ° das 42,3 % unlösliche Theile enthaltende trockene Pech. Die Mengen Theer und Pech in den Brikets lassen sich hieraus berechnen, indem man der durch den Gewichtsverlust beim Lösen und Verdunsten gefundenen Zahl die dem angewandten Theer oder Pech zukommenden unlöslichen Theile hinzuaddirt, wodurch man die ganze Menge erhält.

Vercokung.

Dieselbe lässt sich als eine chemische Art der Aufbereitung betrachten; sie beruht auf einer Zerlegung des Kohlenmaterials durch die trockene Destillation. Wird Kohle oder, allgemein, einer der bisher betrachteten Brennstoffe unter Abschluss der Luft auf eine hohe Temperatur erhitzt, so geht eine Zersetzung vor sich, bei der das komplizirt zusammengesetzte Mol. des angewandten Materials einen Zerfall in einfacher konstituirte Verbindungen erleidet. Dabei verbindet sich der grösste Theil des enthaltenen Sauerstoffs mit der äquivalenten Wasserstoffmenge zu Wasser, welches entweicht, ein kleiner Bruchtheil von Sauerstoff und der für die Wasserbildung nicht verbrauchte, „disponible" Wasserstoff vereinigen sich mit dem vorhandenen Stickstoff und einer entsprechenden Menge Kohlenstoff zu einer grossen Zahl flüchtiger, theils kondensirbarer, theils gasförmiger Verbindungen, während der Rest des Kohlenstoffs als fast reiner „fixer" Kohlenstoff den Rückstand der Destillation bildet. Während so also bei jeder trockenen Destillation eine Zerlegung des Materials in ein kohlenstoffhaltiges Gasgemenge, einen kohlenwasserstoffreichen „Theer", ein wässeriges Destillat und einen festen „Cokes"-Rückstand vor sich geht, werden Beschaffenheit und Mengenverhältnisse dieser Produkte doch in weiten Grenzen variiren, sowohl nach der Art des Ausgangsmaterials, als auch nach den bei der Destillation eingehaltenen Temperatur- und anderen Verhältnissen. Denn schon aus einer Betrachtung der S. 6 gegebenen Zusammenstellung leuchtet ein, dass die jüngeren Brennstoffe mit ihrem viel höheren Sauerstoff- und Wasserstoffgehalt viel mehr flüchtige Destillate und viel sauerstoffreichere Theere geben müssen, als die älteren, bei denen wiederum der Kohlenstoff viel mehr überwiegt und der Antheil der Cokes an der quantitativen Ausbeute der Destillationsprodukte ein sehr viel grösserer sein muss. Dagegen wirkt die Höhe der Destillationstemperatur auf die Beschaffenheit der flüchtigen Kohlenwasserstoffverbindungen nach der Richtung, dass dieselben um so wasserstoffreicher —

[1]) Die unter No. 18 aufgeführten Brikets sind solche, welche allen seitens der kaiserl. Marine für den Gebrauch an Bord der Schiffe gestellten Anforderungen genügt haben.

also flüchtiger — werden, je geringer, um so wasserstoffärmer und kohlenstoffreicher — also höher siedend — je höher die Destillationstemperatur ist, der sie ihre Entstehung verdanken. Und von direktem Einflusse auf diese Temperatur ist wiederum die Menge des bei der Zersetzung entstandenen Wassers, das mit seiner hohen Verdampfungswärme einen Theil der vorhandenen Hitze für sich in Anspruch nimmt, so dass um so leichter flüchtige Destillate entstehen, je jüngere und sauerstoffreichere Kohlen man angewandt hat.

Geschichte. Die metallurgischen Prozesse erforderten schon in den frühesten Zeiten ein mit nicht russender Flamme brennendes und nicht, wie die Steinkohle, schmelzendes Brennmaterial als Reduktionsmittel. Die sich hier zunächst darbietende Holzkohle stieg, zugleich mit dem Brennholze, im Laufe der Zeit so an Werth, dass man schon kurz nach Einführung der Steinkohle als Brennstoff Vercokungsversuche damit zu machen begann, deren erste Anfänge ebenso wie die der Steinkohlenheizung in England zu suchen sind. Als älteste Urkunde, die Cokes erwähnt, bezeichnet Galloway (History of coal mining. London 1882) ein englisches Patent für Thom. Proctor und Will. Peterson von 1589 über das Schmelzen von Eisen u. a. Metallen durch Kohle und Torf, in dem sich eine Bemerkung über ein Verfahren, Kohlen zu vercoken, findet. Auch sollen danach 2 Tons Eisen zum Preise von 60 £ pro Ton hergestellt sein; „es ist theueres Eisen“ bemerkt die Chronik dazu. Im folgenden Jahre erhielt auch der Dean of York ein Patent auf „Abschwefeln“ der Kohle, wie man die Austreibung der flüchtigen und brennbaren Bestandtheile damals nannte. Nach einer Anzahl darauf folgender vergeblicher Versuche gelang es Lord Dudley in Dudley (Staffordshire), auf ein ihm 1619 ertheiltes Patent für Verwendung von Cokes zum Eisenschmelzen 1621, 3 Tons und 40 Jahre später 6 Tons Roheisen pro Woche in einem Ofen zu erhalten. Trotzdem erzielten er und seine Nachfolger noch keine dauernden Erfolge und erst Abr. Darby, der gegen 1735 zu Colebrookdale in Shropshire einen Hochofen mit Cokes betrieb, war nach langen Mühen und Ueberwindung grosser Schwierigkeiten dahin gelangt, durch „Abschwefeln“ guter backender Steinkohlen in Meilern feste und zum Schmelzen von Eisen brauchbare Cokes herzustellen. Dadurch erhielt die Roheisenerzeugung Englands eine grossartige Förderung und arbeitete seit 1781 allgemein mit Cokes. 1761 wurde Gabriel Jars von der französischen Akademie zum Studium dieses technischen Fortschrittes nach England entsandt und berichtete (Voyages métallurgiques. Paris 1757 bis 1769), dass man daselbst Cokes nicht allein in Meilern, sondern auch in kleinen geschlossenen Oefen herstelle und dabei Theer nebenbei gewinne. Daraufhin begann man auch in Frankreich mit der Fabrikation von Cokes, zuerst 1767 in Rive de Giers. Die Anwendung der von Jars erwähnten kleinen geschlossenen Oefen kam 1766 in Belgien auf, 1768 bewarb sich in Oesterreich eine Gesellschaft um das Privilegium zur „Rektifizirung der Steinkohle“ nach der vom preuss. Kriegs- und Domänenrath Pfeiffer erfundenen Methode (einer einfachen Meilervercokung), nachdem schon seit Jahren auf den gräfl. Harrach'schen Gütern eine Kohlendestillation im Gange gewesen war.

Die erste Cokesdarstellung in Deutschland fand im Saargebiete statt, hatte aber nach Hasslacher (Z. B. H. S. 32. 461) zunächst nur die Nutzbarmachung des sich aus der Kohle entwickelnden „flüchtigen Wesens“ zum Ziele. Man gewann anfangs ausschliesslich den Russ und verlegte sich weiterhin auf das „Ausziehen“ des Oels und Theers, deren mannigfache Benutzung eine wesentliche Erweiterung des Kohlenabsatzes zu versprechen schien. Daneben traten die „trocken ausgelaugten und von Harz und Schwefel gereinigten Kohlen“ erst in den Vordergrund, nachdem ihre Verwendbarkeit bei der Roheisendarstellung erwiesen war. Seit 1748 bestand eine „Russhütte“ bei Malstadt im Fischbachthale, wenig später folgte die Errichtung einer „Harzfabrik nebst Russhütte“ bei Sulzbach. Die hier ausgeführten Versuche zum „Präpariren“ der Steinkohle, um sie zum Eisenschmelzen tauglich zu erhalten, führten 1765 in Anwesenheit des sehr dafür interessirten Fürsten Wilhelm Heinrich von Nassau-Saarbrücken zur Gewinnung von Cokes im Grossen, womit zwei Jahre später ein regelmässiger Eisenhochofenbetrieb in Sulzbach eröffnet wurde. Man verwandte hier für die Vercokung geschlossene Muffelöfen mit von aussen wirkender Rostfeuerung, die mit Stückkohlen beschickt wurden, und gewann Cokes, Oel, Theer und Russ neben einander. Goethe fand 1771 diese Anlage ausser Betrieb, derselbe wurde aber 1778 wieder für längere Dauer aufgenommen. Die ursprünglichen geschlossenen Oefen mussten später den seit 1780 in Duttweiler gebräuchlichen offenen, meilerartig gemauerten Röststätten weichen,

womit die Gewinnung der Nebenprodukte aufhörte, die erst in den letzten Jahrzehnten mit Erfolg aufgenommen wurde. In Schlesien wurde die Cokeserzeugung 1775, im Ruhrgebiet 1789 eingeführt.

In den Vereinigten Staaten von Amerika benutzte man nach French (History of the rise and progress of the Iron Trade of United States. New York 1858) erst seit 1817 Cokes in einer Eisengiesserei von Colonel Isaac Meason zu Plumsock in Pennsylvanien, während 1819 der erste Versuch, einen Hochofen auf Cokes zu blasen, stattfand, aber, ebenso wie einige folgende, misslang. 1825 sandte die „Pennsylvanische Gesellschaft zur Beförderung der Industrie" W. Strickland zum Studium der Cokesfabrikation nach England, doch erst 1834 hatte man das Vercoken unter Auswahl der geeigneten Kohlen in Amerika so weit erlernt, dass dem Senate berichtet werden konnte, man verstehe nun eben so gute Cokes zu machen, wie in England.

Die heutige Produktion von Ofencokes, die sich, wie obige Angabe zeigt, besonders an den Stätten der Kohlen- und Eisenindustrie niedergelassen hat und sich mehr und mehr von der reinen Entgasung, der Herstellung eines kohlenstoffreichen, unschmelzbaren und unter starker Wärmeentwicklung brennenden Materials, zu einer vollständigen Destillation der Kohle mit Gewinnung und Verwerthung auch der flüchtigen Bestandtheile ausgewachsen hat, ist dadurch zu einer eigenen Industrie geworden, deren grosse wirthschaftliche Bedeutung ebensowohl in der Umwandelung der bei der Steinkohlengewinnung abfallenden Feinkohlen zu einem vorzüglichen Heizmaterial für metallurgische Zwecke, als auch in der Nutzbarmachung des nebenherfallenden Theers und Ammoniakwassers für die Fabrikation der Theerfarben, der Steinkohlenbrikets und der künstlichen Düngemittel begründet ist.

Beschaffenheit der Cokeskohle. Als zur Vercokung geeignet benutzt man im Allgemeinen die backenden Kohlen von mittlerem Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt, welche bei starkem Erhitzen unter Luftabschluss zu Cokeskuchen zusammenschmelzen. Man verwendet in der Regel die gewaschenen Kohlen bis zu 8 mm Korngrösse, denen vielfach trocken abgesiebte Feinkohlen bis zu 3 mm Korn zugemischt werden. Der Feuchtigkeitsgehalt beträgt dann 5 bis 12 %, er soll zweckmässigerweise 15 % nicht übersteigen, weil sonst zu starke Abkühlung und rasche Abnutzung des Vercokungsraumes stattfinden würde. Sehr trockene Kohle liefert im Allgemeinen weniger feste Cokes, als feuchte Kohle, bei welch letzterer die Beschickungsmasse sich fester zusammendrückt. Den Aschengehalt der Cokeskohle mindert man durch Verwaschen bis zu 4 % herunter, so dass im günstigsten Falle daraus Cokes mit 6 % Aschengehalt entsteht; gewöhnlich hält die Cokeskohle mindestens 6, die Cokes also 8 bis 10 % Asche.

Ueber Menge und Eigenschaften der zu erwartenden Cokes giebt die schon oben (S. 51) beschriebene Tiegelvercokung vorläufigen Aufschluss.

Die Cokesöfen. Die einfachste und ursprünglichste Art der Steinkohlenvercokung ist die in Meilern, die den für die Holzverkohlung üblichen ähnlich sind. Darin wird unter Luftzutritt ein Theil der Kohlen verbrannt, um die Hitze für die Zersetzung des Restes zu erzeugen, während die Hauptmasse der flüchtigen Bestandtheile unbenutzt entweicht.

Aehnlich ist der Vorgang in den offenen Vercokungsöfen, den Feld-, Stadel- oder Schaumburger Oefen, die aus einer rechteckigen Ofensohle nebst gemauerten Seitenwänden bestehen. Oeffnungen in den letzteren, die nach Bedürfniss geschlossen werden können, gestatten die Regelung des Luftzutritts zur Beschickung, in welcher durch Rundhölzer, die man beim Aufschütten der Kohlen einsteckt und vor dem Entzünden wieder entfernt, Luftkanäle hergestellt werden. Diese Oefen geben in Folge des grossen Abbrandes an Cokes geringe Ausbeuten, sind aber in den Vereinigten Staaten von Amerika, ebenso wie die Meiler, noch ausserordentlich verbreitet, während sie in den europäischen Kulturstaaten nur ganz ausnahmweise für besonders magere Kohlen noch in Gebrauch stehen, vielmehr fast überall durch geschlossene oder Kammeröfen ersetzt sind.

Von diesen bilden die aus England stammenden und heute auch in den Vereinigten Staaten noch allgemein gebräuchlichen Back- oder Bienenkorböfen (Wedding, Amerikanische Cokes St. E. **1893.** 923. — Mühlhäuser, D. chem. Industrie auf der Columb. Weltausstellung. D. 290. 64) die älteste Form. Fig. 51 u. 52 zeigen einen solchen, wie sie im Cokesgebiet von Connelsville in Amerika benutzt werden, nach Wedding. In einfachen oder doppelten Reihen an einander gebaut, erheben sich über viereckigen Sohlen die gemauerten und nach oben in kugelförmige Wölbung übergehenden Oefen mit einem Durchmesser von 3 bis 4 m und einer lichten Höhe von 1 bis 3 m. Die Kohlen werden ohne jede Vorbereitung unmittelbar durch das Gewölbe eingeschüttet; die Förderwagen sind so eingerichtet, dass sie ganze Ofenfüllungen enthalten. In die grösseren Oefen bringt man 4,1 bis 4,2 Tonnen Kohlen für 48stündige Vercokungszeit, 6 Tonnen für 72stündige, und erhält im Durchschnitt 67 bis 69 % Cokes. Ist der Ofen gefüllt, so wird das Ofenthor mit Ziegeln vermauert, wobei Lehm als Mörtel dient. In ca. 30 Minuten entweicht

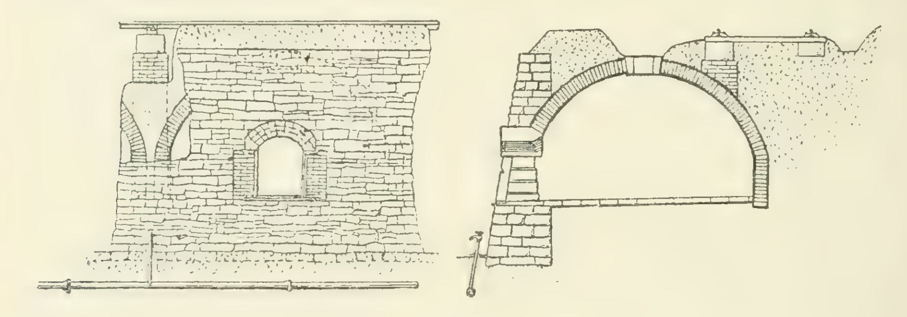


Fig. 51 u. 52. Bienenkorb-Cokesofen.

blauer Rauch aus der durch Schieber verschliessbaren, inzwischen geöffneten Ofenmündung, der sich in noch weiteren 30 Minuten mit Knall entzündet. Die Kohle erhitzt sich nun von oben nach unten und der Arbeiter beschränkt sich auf Herstellung genügenden Luftzutritts. Diese Arbeit heisst daher „airing“. Der Luftzutritt wird durch kleine, nahe dem Gewölbe der Thür im Halbkreise angebrachte Oeffnungen geregelt. Wenn nach 48 resp. 72 Stunden die Vercokung vollendet ist, wird die verlorene Mauer, die die Thüre bildete, eingeschlagen und Wasser aus einer Druckleitung, an deren Ende ein 3- bis 4zölliges Gasrohr angeschlossen ist, so lange aufgespritzt, bis die Cokes gelöscht sind. Darauf wird gezogen. Bei Inbetriebsetzung neuer Oefen wird das Mauerwerk zuerst auf Rothgluth gebracht, später genügt die Wärme der Wandungen zur Einleitung der Vercokung. Die erzeugten Cokes sind von vorzüglicher Beschaffenheit, dicht, silbergrau, ungemein fest und unzerreiblich. Die Zusammensetzung solcher Cokes wird angegeben:

Wasser	0,070 %
Flüchtige Stoffe	0,880
Gebundener Kohlenstoff	89,509
Schwefel	0,711
Asche	8,830

Eine von Mühlhäuser (Ang. Ch. 1893. 485) analysirte Probe von Connelsville-Cokes enthielt:

C — 90,24 %	SO_3 — 0,00 %	CaO — 0,18 %
H_2O — 0,28	Cl — 0,01	Mg — 0,06
SiO_2 — 5,53	Fe_2O_3 — 2,22	Na_2O } — 0,02
P_2O_5 — 0,05	Al_2O_3 — 1,69	K_2O }

Aus den Bienenkorböfen haben sich sehr zahlreiche andere Formen entwickelt durch Verbesserungen, die sich sowohl auf die Gestalt der Kammern, als auf die Art der Beheizung und auf die Gewinnung der Nebenprodukte beziehen.

I. Verbesserte Bienenkorböfen.

Mit Gewinnung von Theer und Ammoniak von Jameson; in Verbindung mit Lufterhitzern und Gewinnung der Nebenprodukte nach

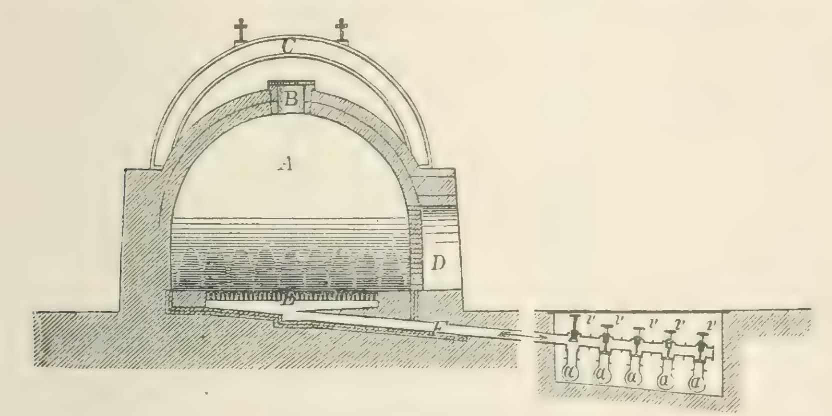


Fig. 53. Jameson-Cokesofen.

Dr. Otto & Co. und der Bergwerksgesellschaft Hibernia und Shamrock (D. R. P. 37280).

II. Oefen mit prismatischen Kammern.

A. Horizontale.

1. Mit wagerechten Heizkanälen:
   a) ohne Gewinnung der Nebenprodukte; Konstruktionen von Haldy, Smet, Gobiet, Wintzek, Ringel;
   b) mit Gewinnung der Nebenprodukte: Oefen von Knab-Carvès, Simon, Hüssener, Pauwells-Dubochet, Semet-Solvay.
2. Mit senkrechten Heizkanälen:
   a) ohne und mit Gewinnung der Nebenprodukte: Oefen von Coppée, François-Rexroth, Lürmann, Röchling, Blauel;
   b) mit Gewinnung der Nebenprodukte; Ofen von Otto-Hoffmann.

B. Vertikale. Ohne und mit Gewinnung der Nebenprodukte: Oefen von Appolt, v. Bauer, Collin.

Wir beschreiben einige der typischen Formen näher.

Der Jameson-Ofen, welcher in erster Linie konstruirt ist, um auch bei Bienenkorböfen die Gewinnung von Theer und Ammoniak zu ermöglichen, erreicht diesen Zweck durch Anbringung eines durchbrochenen Bodens und einer Absaugeröhre unter demselben. In Fig. 53 stellt *A* den Ofen dar, *B* die Beschickungs-, *D* die Entleerungsöffnung, *C* Träger für Bühne, Schienengeleise etc. zur Herbeiführung des Beschickungsmaterials; *E* ist die aus durchbrochenen Platten oder versetzten Ziegelsteinen bestehende Ofensohle, *F* das Absaugerohr, das durch eines der Ventile *v v* mit einer der Hauptleitungen *a a* in Verbindung gebracht werden kann. Dieselben stehen alle mit dem Exhaustor in Verbindung, so dass sofort beim Oeffnen eines der Ventile dessen saugende Wirkung sich bethätigt. Durch Anbringung einer Mehrzahl von Leitungsröhren ist eine Fraktionirung der Destillate ermöglicht. Das Cokesausbringen ist geringer, als bei geschlossenen Oefen der folgenden Systeme, und der hier erzeugte Theer als ein Produkt niederer Temperatur ganz verschieden von Gastheer, vielmehr, ähnlich dem Schieferöl und Braunkohlentheer, wesentlich aus Kohlenwasserstoffen der Paraffinreihe zusammengesetzt.

Fig. 54. Coppée-Cokesofen.

Eine Ofenanlage nach dem besonders im Ruhrkohlengebiete sehr verbreiteten System von Coppée giebt Fig. 54 u. 55 wieder. Eine

solche besteht aus 20 bis 60 zu einer Batterie vereinigten Kammern V, die mit ihren langen Seiten aneinandergelagert und von gemeinsamem Mauerwerk umfasst sind. Die Einzelkammer ist 10 m lang und 1,70 m bis zum Widerlager hoch. Die Breite, welche an der hinteren oder Maschinenseite geringer ist, als an der vorderen oder Cokesseite, wächst von 0,55 bis 0,65 m, die Mitten zweier benachbarten Kammern stehen um 1 m von einander ab. Vorn und hinten ist jede Kammer durch eine gusseiserne, mit feuerfesten Steinen ausgefütterte Thüre luftdicht verschliessbar und enthält im Deckgewölbe drei Beschickungsöffnungen B und in der Höhe des Widerlagers in der von der Mitte der Batterie nach aussen gelegenen Längswand je 32 Oeffnungen a. Mit diesen Oeffnungen in Verbindung stehen die in den Seitenwänden senkrecht abwärts steigenden je 32 rechteckigen Heizkanäle z. Ausserdem befindet sich unter jeder Kammer ein Sohlkanal s; die Sohlkanäle je zweier Nachbarkammern stehen an der Vorderseite durch zwei

Fig. 55. Coppée-Cokesofen.

Oeffnungen o mit einander in Verbindung, während hinten aus jedem Sohlkanal ein Fuchs f in den gemeinsamen Gaskanal führt; die Fuchsöffnung der einen von zwei so zusammenarbeitenden Kammern, und zwar der nach aussen gelegenen, ist in der Regel durch einen Schieber geschlossen; in den gleichen Sohlkanal münden durch 32 Schlitze s_1 auf jeder seiner Seiten die zwei Mal 32 Seitenkanäle beider zugehörigen Kammern. Damit die Mittelwand der Batterie nicht ohne direkte Hitze bleibt, enthält sie ebenfalls 32 Seitenkanäle z', die abwechselnd durch Schlitze a_1 mit der rechts und der links angrenzenden Kammer resp. dem entsprechenden Sohlkanal in Verbindung stehen. Kleine runde Oeffnungen über den Seitenkanälen führen den durch z den Kammern entströmenden Gasen die nöthige Verbrennungsluft zu, indem sie in einen gemeinsamen Kanal l münden, der horizontal über der betreffenden Zwischenwand hinläuft und durch zwei kurze mit Schiebern versehene Kanäle mit der Aussen-

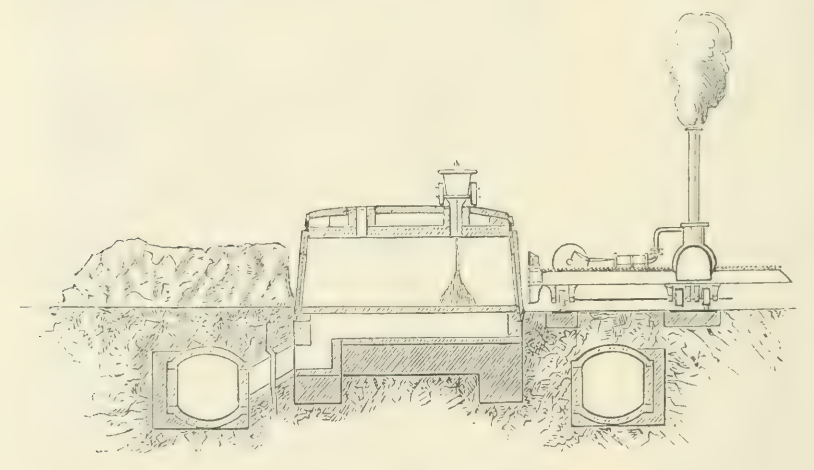


Fig. 56. Cokes-Ausstossmaschine.

luft kommunizirt. Die Luft erwärmt sich während ihres Durchganges durch diesen Horizontalkanal und wirkt zugleich kühlend auf das Mauerwerk. Unter jeder Kammer befindet sich ebenfalls ein Kühlkanal k; diese Kanäle sind auf jeder Hälfte der Batterie durch Querkanäle q mit einander in Verbindung und werden vermittelst der Kamine K durch Luftcirkulation gekühlt.

Der Betrieb einer neu erbauten Ofengruppe beginnt mit dem Anheizen, welches in das Austrocknen und das Heissstochen zerfällt. Für das erstere unterhält man auf der Ofensohle unmittelbar hinter jeder Thüre ein Kohlenfeuer von etwa 1 m Länge und 0,5 m Höhe. Dabei werden die Thüren auf zwei flachgelegte Ziegelsteine gestellt und nur während des Reinigens und des Einwerfens von Kohle hochgezogen. Das Austrocknen ist beendet, sobald aus den Kaminen K kein Wasserdampf mehr entweicht. Das Heissstochen hat den Zweck, die für die Einleitung der Vercokung erforderliche Wärme in den Ofenwänden aufzuspeichern. Man benutzt dabei nur Stückkohlen, die man durch die Beschickungsöffnungen B einführt. Beide Feuer werden täglich um etwa 10 cm erhöht und entsprechend verlängert. Ein Reinigen

des Ofens findet nur jeden zweiten Tag statt. Die Thürstellung ist die gleiche wie beim Austrocknen, doch verstreicht man die Fugen mit Ausnahme der Unterkante dicht mit Lehm; die Fuchsschieber sind eng, auf ca. 7 cm gestellt. Sobald die Ofenwände in helle Rothgluth versetzt sind, wird mit Einführung der Cokeskohle begonnen. Anfangs füllt man den Ofen nur zu zwei Dritteln und verstärkt dann allmählig die Beschickung. Bei dem nun eintretenden regelmässigen Betriebe wird die Vercokung durch die in den Ofenwänden enthaltene Wärme eingeleitet. Die aus der Kohle sich entwickelnden flüchtigen Verbindungen treten durch die Oeffnungen *a* in die Heizkanäle *z* ein, mischen sich hier mit der zugeführten Luft und steigen, allmählig verbrennend, abwärts.

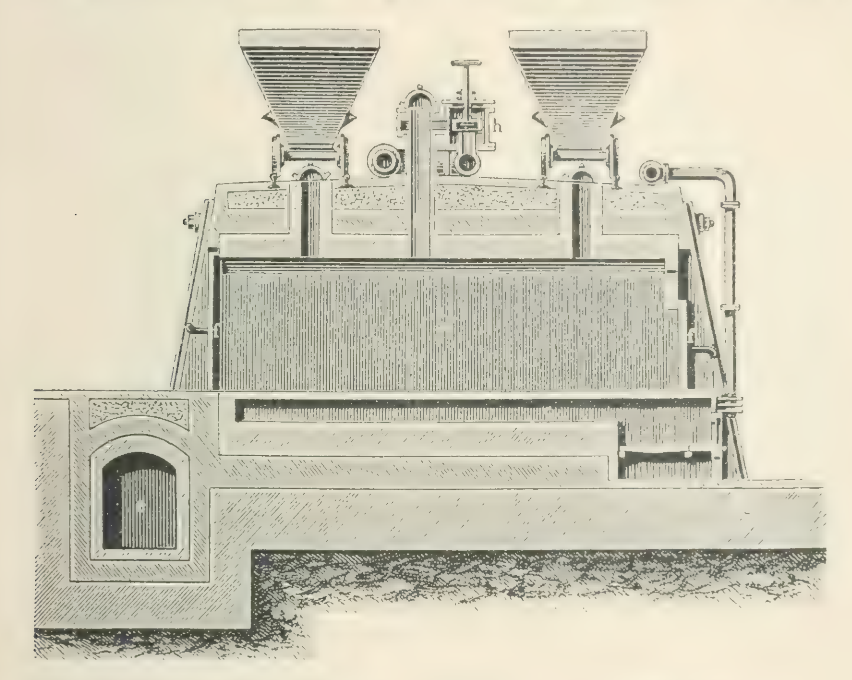


Fig. 57. Knab-Carvès-Cokesofen. Längsschnitt durch eine Ofenkammer.

Die Heizgase je zweier zusammen arbeitender Oefen vereinigen sich in dem Sohlkanale des einen, durchziehen den des anderen und werden dann durch den Fuchs *f* in den gemeinsamen Gaskanal eingeführt. Je zwei zusammen arbeitende Oefen werden abwechselnd beschickt, d. h., da 48 Stunden zur vollständigen Vercokung erforderlich sind, der eine immer 24 Stunden später als der andere. Das Zusammenarbeiten gewährt folgenden Vortheil: Ein Ofen wird um so weniger flüchtige Verbindungen liefern, je weiter die Vercokung in demselben vorgeschritten ist. In Folge dessen wird auch die durch die Verbrennung der ersteren zu erzielende Wärme gegen das Ende des Prozesses hin nur noch eine geringe sein. Aber gerade zur Austreibung der letzten flüchtigen Bestandtheile ist eine sehr hohe Temperatur erforderlich. Diese wird nun dadurch erzielt, dass zu dieser Zeit in dem zugehörigen zweiten Ofen die Vercokung im lebhaften Gange ist und dabei reichlich Gase

entwickelt werden, durch deren Verbrennung der erste Ofen sowohl von einer Seite, als auch von der Sohle her stark geheizt wird. Es findet also, wenn man die Oefen paarweise zusammen arbeiten lässt, von der Ofensohle her beständig und von jeder Kammerwand aus eine bestimmte Zeit lang eine sehr lebhafte Heizung der zu vercokenden Kohle statt. In keinem Augenblicke aber tritt eine erhebliche Abkühlung der Vercokungskammern ein. Die vorgenommenen Messungen haben ergeben, dass die Hitze im Sohlkanale und in den Seitenzügen zwischen 1300 und 1100° C. schwankt und im Gaskanal sogar 1300 bis 1500° C. beträgt.

Die fertigen Cokes werden durch die mit Kopf versehene Zahnstange einer Lokomobile (Fig. 56), die auf Eisenbahnschienen auf der

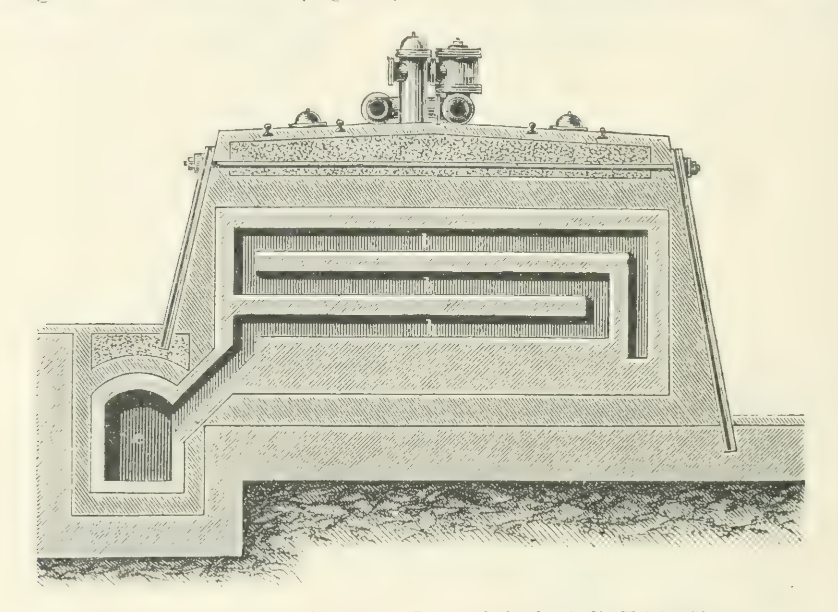


Fig. 58. Knab-Carvès-Cokesofen. Längsschnitt durch die Heizkanäle.

Maschinenseite quer hinter den Oefen läuft und zwanzig bis vierzig derselben bedient, nach vorne herausgepresst und auf dem etwa 10 bis 15 m breiten, durch Mauerwerk eingefassten „Löschraume" mit Wasser abgelöscht; dazu dient auf 1 Tonne Cokes etwa 0,2 cbm Löschwasser. Ein Coppée'scher Ofen giebt bei einer Beschickung mit 6500 kg Cokeskohle von ca. 15 % Wassergehalt ein Ausbringen von 75 bis 77 % Cokes mit durchschnittlich 4 % Wassergehalt, auf trockene Kohle berechnet; also im Durchschnitt 4200 kg Cokes in 48 Stunden. Die aus dem Gaskanal kommenden Gase dienen in Folge ihrer hohen Temperatur sowie ihres Gehalts an brennbaren Stoffen als ein ausgezeichnetes Material für Kesselheizung. Die Gase eines Cokesofens genügen in einem Doppelflammrohrkessel zur Heizung von 10 qm und verdampfen auf dieser Fläche 170 l Wasser per Stunde. Mit 20 Oefen kann man täglich 10 bis 13000 kg Heizkohle ersetzen; vor den Kesseln besitzen die Gase eine Temperatur von 1000 bis 1100° C., in der Esse von 200 bis 250° C.

Eine Kombination des Coppée'schen Ofens mit dem nach François-Rexroth ist auf den Burbacher Werken im Saargebiete in Thätigkeit.

Während die kondensirbaren Theile der im Laufe des Vercokungsprozesses gasförmig entweichenden Destillate, Theer und Ammoniak, bei den eben beschriebenen, sonst sehr vortheilhaft arbeitenden Ofensystemen nicht zu besonderer Verwendung gelangen, sondern mit den permanenten Gasen zur Heizung der Ofenkammern verbraucht werden, hat man in neuerer Zeit der Gewinnung dieser Nebenprodukte mehr und mehr Aufmerksamkeit geschenkt. Nach den schon erwähnten Versuchen, die im vorigen Jahrhundert in Sulzbach ohne wirklichen Erfolg verlaufen waren, hatte sich die Meinung festgesetzt, dass die Güte der Cokes bei gleichzeitiger Gewinnung der Nebenprodukte litte, und erst 1856 wurde von Knab in Commentry wieder der erste dafür geeignete Ofen konstruirt, der von Haupart und besonders von Carvès verbessert wurde; der letztere errichtete in den Jahren 1865 bis 1879 erst in Bességes und dann in Terre-Noire bei St. Étienne über 100 Oefen mit Einrichtung zur Gewinnung von Theer und Ammoniak. Die Gewinnung dieser Produkte verbreitete sich dann langsam in Frankreich, wurde aber erst seit 1881 in Deutschland (besonders durch Hüssener, Otto-Hoffmann und Lührmann), dann auch in England, weniger in Frankreich, mit Energie verfolgt und hat zur Konstruktion einer grossen Zahl neuer Formen geführt.

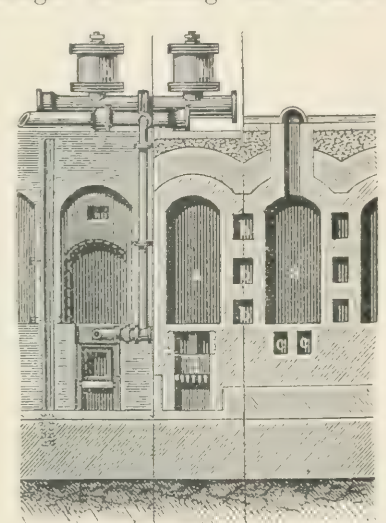


Fig. 59. Knab-Carvès-Cokesofen. Querschnitt.

Einen der ursprünglichen, schon lange in Ostfrankreich gebräuchlichen, Knab-Carvès-Oefen zeigen Fig. 57 bis 62. Jede der reihenweise neben einander gebauten Ofenkammern *a* hat etwas über Mannshöhe und steht mit horizontalen Zickzackkanälen sowohl in den seitlichen Scheidewänden (*bbb*), als auch unter der Sohle (*ccc*) in Verbindung. Am einen Ende des Sohlkanals befindet sich eine kleine Rostfeuerung *d*; über der Feuerthür ist eine Ausströmungsöffnung für das Cokesofengichtgas, um das auf dem Roste brennende Material zu entzünden. Man braucht hier nur sehr wenig Brennmaterial, nämlich etwas Cokesabfall, um das Feuer immer brennend zu erhalten und der Rost braucht nur alle 24 Stunden beschickt zu werden. Die Verbrennungsprodukte gehen von *d* aus in einem Kanal *c* unter der Ofensohle bis zu dem entgegengesetzten Ende und kommen in dem Kanal *c'* unter der Ofensohle nach dem Feuerrande zurück: dann steigen sie in der Scheidewand zum obersten der drei Horizontalkanäle *bbb* aufwärts und von hier durch die beiden anderen in einem Zickzackwege wieder abwärts, um schliesslich in einem Horizontalkanale *e* nach dem Kamin zu gehen. Mithin wird der Ofen von unten und von der Seite ge-

heizt ohne Luft einzulassen und Cokes darin zu verbrennen. Die Kohle wird von oben beschickt und gleichmässig ausgebreitet mittelst Krücken, die an den, während der Operation dicht verschmierten Arbeitsthüren *ff* eingeführt werden: hier werden die Cokes am Schlusse herausgedrückt. In der Mitte der Ofendecke ist das Gasrohr *g'* mit hydraulischem Ventil *h*, das den Durchgang vermittelst eines Vorsprunges schliesst, der nach unten in eine ringförmige, seinen Sitz umgebende Höhlung hineinreicht, in welcher er in das bei früheren Operationen gebildete Theer- und Ammoniakwasser eintaucht. Die flüchtigen Produkte steigen in dem Rohre *g* auf und streichen durch ein System von Röhren (Fig. 61 u. 62), welches durch äussere Benetzung abgekühlt ist, so dass Theer- und Gaswasser verflüssigt und abgeschieden werden. Die Kühlröhren sind in einer pyramidalen Gruppe arrangirt und von einem mit vielen Löchern durchbohrten Wasserrohre überragt. Hierauf geht das Gas in Gaswascher (Scrubber), wo mehr Ammoniakwasser gebildet wird, welches man durch wiederholten

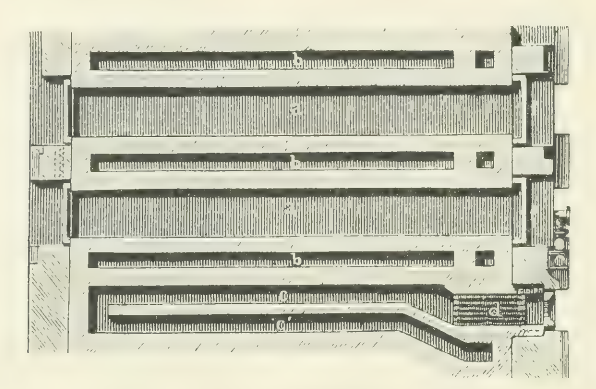


Fig. 60. Knab-Carvès-Cokesofen. Grundriss.

Gebrauch in den Waschern bis zur Sättigung anreichert. Nunmehr seiner werthvollen Produkte beraubt, wird es durch Röhren nach der Ausströmungsöffnung über die Rostfeuerung geführt und verbrannt. Die Bewegung der Gase in den Oefen durch die Kühlröhren, Wascher und zurück zu der Feuerung geschieht vermittelst eines Beale'schen Exhaustors, wie er in Gasfabriken gebräuchlich ist. Das Ausdrücken einer fertigen Beschickung vermittelst des Dampfstempels, welcher auf Schienen vor jeden Ofen gebracht werden kann, und die Neubeschickung aus den schon über den Mannlöchern bereitstehenden Wagen braucht nur 10 bis 15 Minuten in Anspruch zu nehmen. Die ausgezogenen Cokes werden mit Wasser abgelöscht und sind an Qualität denen aus Bienenkorböfen überlegen, besonders seit man die Oefen verengert hat (zuletzt auf 0,6 m): die Härte der Cokes wächst mit Verringerung der Ofenweite, weil die dünnere Kohlenschicht dadurch in intensivere Hitze kommen kann. (Darin verhalten sich Carvès- und Coppée-Oefen genau gleich.) In den 60 cm-Oefen wird jede Beschickung in 48 Stunden gar gemacht. Die Carvès-Oefen erzeugen 75 % Cokes aus derselben Kohle, die in Bienenkorböfen nur 65 % ergeben würde. Ausserdem und neben der Gewinnung von Theer und Ammoniak genügt die Ab-

hitze der Oefen zur Erzeugung von ca. 20 kg Wasserdampf von $4\frac{1}{2}$ Atm. Spannung pro Stunde und Tonne in Vercokung begriffener Kohle. In Bességes treibt man sämmtliche zur Fabrikation der Cokes und der Nebenprodukte erforderliche Maschinerie durch so erzeugten Dampf und behält noch einen grossen Ueberschuss für andere Zwecke. Eine Batterie von 100 Oefen liefert Dampf für 400 Pferdestärken im Ueberschuss. Die im Carvès-Ofen erzeugten Cokes haben nicht das silberweisse Aeussere und das lange säulenförmige Gefüge der Bienenkorbofen-Cokes, sondern sind eher grau und von kürzerem Gefüge; aber sie sind ebenso dicht und hart.

Das Coppée'sche Prinzip in Verbindung mit der Gewinnung der Nebenprodukte und Siemens'schen Regeneratoren finden wir bei den Otto-Hoffmann-Oefen, Fig. 63 u. 64. Form und Grösse der Kammern sind wie bei den gewöhnlichen Coppée-Oefen, doch statt der Oeffnungen, durch welche bei jenen die Gase aus dem Vercokungsraum zuerst in die Vertikalkanäle der Seitenwände und dann in die Sohlkanäle ziehen, um dort zu verbrennen, fehlt hier jede direkte Verbindung zwischen Vercokungsraum und Wandkanälen. Im Gewölbe des Ofens befinden sich nur drei Oeffnungen B, welche zum Füllen

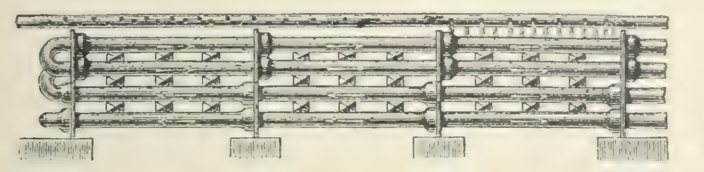
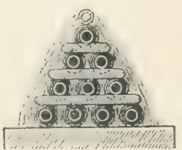



Fig. 61 u. 62. Knab-Carvès-Cokesofen. Kondensationsanlage.

dienen, und zwei Oeffnungen A, durch welche die bei der Vercokung sich entwickelnden Gase abziehen. In den Seitenwänden ist unter den Widerlagern ein Horizontalkanal l angeordnet, welcher die sämmtlichen Vertikalzüge verbindet. Der Sohlkanal S ist in der Längsrichtung des Ofens durch eine Scheidewand T in zwei gleiche Theile S_1 und S_2 getheilt. Jede dieser Hälften steht in Verbindung mit einem Regenerator W_1 bezw. W_2, der zur Erhitzung der zur Verbrennung des Gases nothwendigen Luft dient. Ferner mündet in jede Sohlkanalhälfte ein Düsenrohr c_1 und c_2, welche von den Gaszuführungsrohren D_1 und D_2 gespeist werden. Die Regeneratoren, lange mit Steinen gitterartig ausgesetzte Kanäle, laufen quer unter sämmtlichen Kammern her. Dieselben stehen an einem Ende vermittelst einer Wechselklappe entweder mit dem Luftzuströmungsrohr w oder zurück mit dem Schornstein in Verbindung. Sobald der Ofen in Hitze und die Vercokung im Gange ist, entweichen die von den Kohlen abgegebenen Gase durch die Oeffnungen A in die Steigrohre und gehen von da durch das geöffnete Ventil in die Vorlage, von der sie zur eigentlichen Kondensation gelangen. Hier werden sie vermittelst eines Exhaustors durch Kühler- und Waschapparate getrieben, wo sie Theer und Ammoniak abgeben, und gelangen dann wieder zum Ofen zurück. Auf diesem Rückwege passiren die Gase eine Wechselklappe, die sie je nach ihrer Stellung in das Gaszuführungsrohr D_1 oder D_2 leitet. Wenn das Gas in das Rohr D_1 eintritt und aus diesem durch das mit einem Hahnen versehene Düsenrohr c_1 in

die Sohlkanalhälfte S_1 gelangt, so ist die in der Luftzuführungsleitung befindliche Wechselklappe so gestellt, dass die Luft in die Luftvertheilungskanäle w_1 eintritt, von da durch im Gewölbe befindliche kleine Oeffnungen in den Regenerator W_1 gelangt, sich hier erwärmt, und dann durch die Schlitze r_1 ebenfalls in die Sohlkanalhälfte S_1 eintritt, in der nun die Verbrennung stattfindet. Die heissen Verbrennungsprodukte ziehen durch die Vertikalzüge in den Seitenwänden nach oben, gelangen in den Horizontalkanal l, streichen auf der anderen Hälfte durch die Vertikalzüge nach unten, gelangen in die Sohlkanalhälfte S_2 und gehen von da durch die Schlitze r_2 in den Regenerator W_2, heizen diesen, ziehen durch die einzelnen kleinen Oeffnungen in die Kanäle w_2 und gelangen von da durch die Luftwechselklappe in den Kamin. Nach einer bestimmten Zeit werden die Wechselklappen umgestellt und die Gase nehmen genau den umgekehrten Weg. Die Luft wird im Generator auf etwa 1000° C. vorgewärmt, was wesentlich dazu beiträgt, dass nicht alles Gas zur Heizung der Oefen nöthig ist, sondern noch ein beträchtlicher Theil desselben für andere Zwecke verfügbar bleibt.

Fig. 63. Otto-Hoffmann-Cokesofen. Längsschnitt.

Nachdem das in den Oefen entwickelte Gas durch die Ventile in die Vorlage gelangt ist, wird es durch den im Apparatenraum aufgestellten Gassauger A in die Kondensation gesaugt, wie sie in Fig. 65 nach der auf der Julienhütte in Oberschlesien vorhandenen Anlage im Grundrisse veranschaulicht ist. Auf dem Wege dahin passirt es zunächst zwei von aussen durch Luft gekühlte Kohlenstaubausscheider B,

in welchen ein grosser Theil des Theers und die mitgerissenen Kohlentheilchen abgesetzt werden, dann die Kondensatoren *C*. Dieses sind aufrecht stehende, viereckige Kästen, oben und unten mit Zwischenböden und einer grossen Anzahl zwischen den Böden durchgehender Röhren versehen, innerhalb deren Kühlwasser fliesst. Die Gase umstreichen diese Röhren nach dem Gegenstromprinzip während die Kondensationsprodukte, Theer und Ammoniak, dauernd abfliessen. An den Kühler schliessen sich die Vorreiniger *D*, viereckige Kästen, in denen sich das Gas auf eine Anzahl von Röhren vertheilt. Hier wird das Gas zum ersten Mal mit Wasser und zwar mit schwachem Ammoniakwasser gewaschen, das konstant oben zu- und unten abläuft und sich

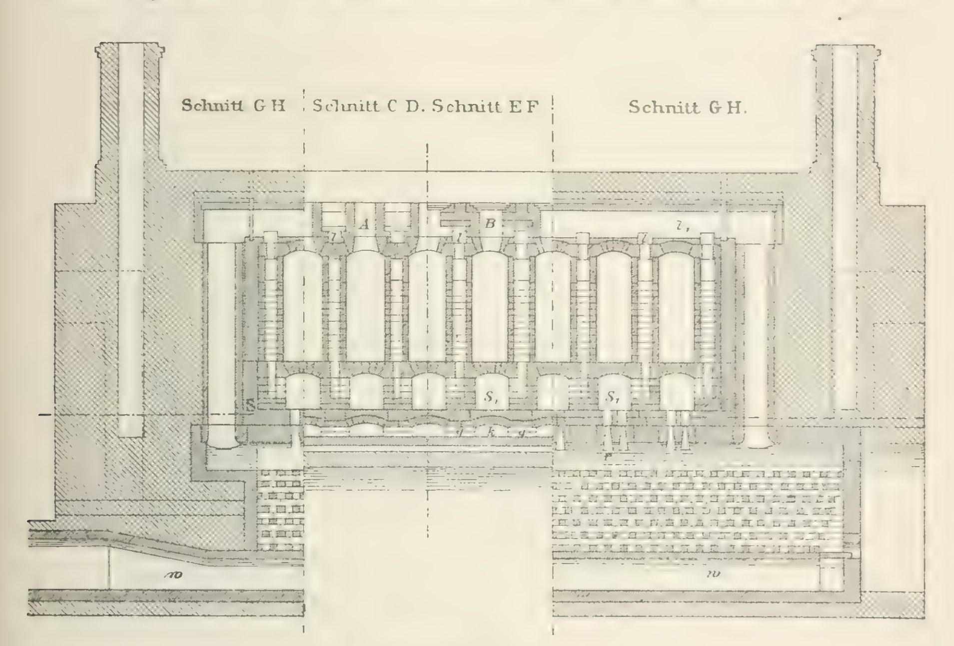


Fig. 64. Otto-Hoffmann-Cokesofen. Querschnitte.

dadurch mit Ammoniak anreichert, während zugleich Theer abgeschieden wird. Dieses Wasser sowohl wie die Kondensationsprodukte aus den Luft- und Wasserkühlern fliessen zusammen in eine grosse Theergrube, in der sich Theer und Wasser durch ihre verschiedene Schwere scheiden. Die bisher saugend, von nun an drückend wirkenden Gassauger *A* befördern das Gas nun durch den Kühler *E*, in dem es möglichst stark — je nach der Temperatur des Kühlwassers auf 13 bis 18° C. — abgekühlt wird. Dann tritt es in den Glockenwascher *F* unten ein und vertheilt sich hier unter einer Anzahl von Glocken, deren unterer gezahnter Rand in Wasser taucht. Das durch die Zahnung gedrückte Gas kommt so reichlich mit dem Wasser in Berührung, welches von oben nach unten die — je nach Bedarf 4 bis 6 Etagen aufweisenden — Wascher durchfliesst, während das aufwärts steigende Gas durch die Behandlung mit immer frischem Wasser das Ammoniak und den letzten Rest von Theer vollständig abgiebt.

Das nun noch im Gase enthaltene Benzol wird auf vielen Anlagen ebenfalls gewonnen; nach dem, was über die dazu benutzten Verfahren bekannt geworden (vergl. Donath, Z. B. H. **1893.** 637, 649), geschieht das meist so, dass man das Gas Absorptionskolonnen passiren lässt, in denen ihm schwere Theeröle entgegenrieseln, welche das Benzol aufnehmen und bei nachheriger Destillation wieder abgeben. Nach einem neueren Vorschlage von C. Heinzerling (D. R. P. 66644) werden die Gase komprimirt und vermittelst einer gekühlten Salzlösung auf eine Temperatur von —10 bis —45° gebracht, wobei der grössere Theil des Benzols als ein Körper von schmalzartiger Konsistenz sich abscheidet. Ein vielfach angewandtes Verfahren von Brunck wird geheim gehalten.

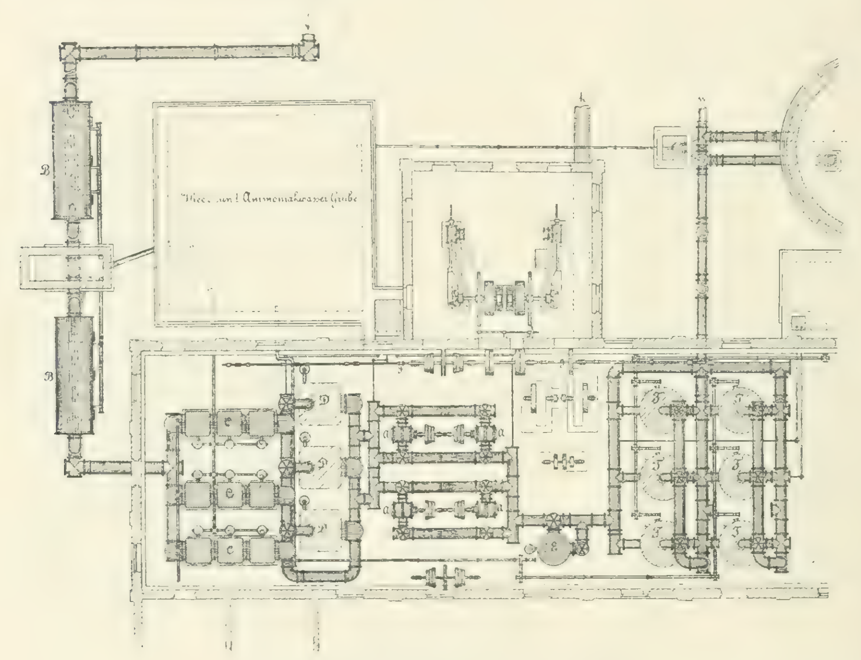


Fig. 65. Kondensationsanlage der Julienhütte.

Otto-Hoffmann-Oefen befanden sich in Deutschland:

im Jahre 1884	im Betriebe	40,	im Bau 120
„ „ 1885	„ „	210,	„ „ 140
„ „ 1889	„ „	605	
„ „ 1892	„ „	1205	

Das Ausbringen aus der trockenen Kohle in diesen Oefen beträgt (St. E. **1892.** 187):

	Cokes	Theer	Ammoniakschwefels.
1. im Ruhrgebiet . .	75 bis 77 %	2,5 bis 3 %	1,1 bis 1,2 %
2. in Oberschlesien .	65 „ 70	4 „ 4,5	1 „ 1,25
3. im Saargebiet . .	68 „ 72	4 „ 4,3	0,8 „ 0,9

dazu sollen je nach der Kohlensorte 3 bis 7 kg Benzol per Tonne vergaster Kohle kommen.

Ebenfalls mit Gewinnung der Nebenprodukte arbeiten die Semet-Solvay-Oefen, Fig. 66 bis 68, in denen die von der Kondensation kommenden Gase bei c und c' eintreten, in beiden Längswänden je drei horizontale Kanäle durchziehen, in denen sie mit der von unten her durch den Luftkanal eintretenden und vorgewärmten Luft verbrennen, um nach Passirung eines gemeinsamen Sohlkanals nach dem Sammelkanal für die Abhitze abgeführt zu werden. Die Seitenwände und Sohlen, welche diese Züge enthalten, sind aus sehr dünnwandigen und leicht auswechselbaren Kacheln hergestellt, während unabhängig davon 400 bis 500 mm dicke massive Zwischenwände a zwischen je zwei Oefen und die Gewölbe nebst Ueberdeckung b von zusammen 1000 bis 1200 mm als ein bedeutender Wärmespeicher angeordnet sind. In Folge dessen können diese Oefen auch ohne Regeneratoren

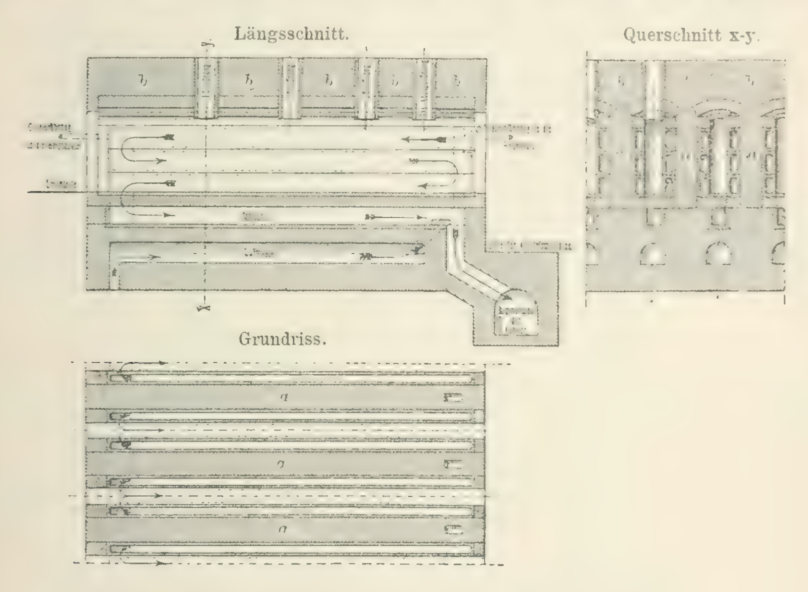


Fig. 66 bis 68. Semet-Solvay-Cokesofen.

oder besondere Lufterhitzer sehr heiss gehen und noch Mischungen von 73 bis 77 % Fettkohlen mit 23 bis 27 % Magerkohlen in Cokes überführen. Die ersten 24 Oefen dieser Art in Deutschland sind 1891 auf der Hütte der Aktien-Gesellschaft Phönix in Laar bei Ruhrort in Betrieb gesetzt.

Einen Ofen mit kontinuirlicher Beschickung hat F. W. Lürmann angegeben, welcher auf rein mechanischem Wege, durch äusseren Druck, aus weniger backenden und mageren Kohlen in Mischung mit Fettkohlen brauchbare Cokes herzustellen geeignet ist. Der Ofen wird dauernd am einen Ende beschickt und giebt am anderen fertige Cokes aus, so dass an jeder Stelle des Ofeninnern immer dieselben Temperatur- und Druckverhältnisse sowie das gleiche Stadium des Vercokungsvorganges vorhanden sind. Fig. 69 u. 70 stellen die in Riemcke bei Bochum ausgeführte Anordnung mit Gewinnung der Nebenprodukte dar. Die im Vergasungsraume A zu vercokenden Kohlen

fallen aus dem Wagen *m* durch den Trichter *t* hinter den Kolben *k* des Beschickungsapparats, einer Presse, die durch Maschine und Vorgelege bewegt wird; die Füllung geschieht in Zeiträumen von einigen Stunden, nachdem vorher der Ofeninhalt um etwa 2 m ausgepresst worden. Nach Blauel (St. E. **1890**. 419) geschieht neuerdings das Einpressen der Kohlen und Vorschieben der Beschickung mit einer gewöhnlichen Ausdrückmaschine und werden Mengen von $^1/_4$ bis $^1/_3$ der Ofenfüllung eingebracht. Die Kohle erwärmt sich während des allmäligen Vorschreitens und gelangt in Zonen immer stärkerer Ent-

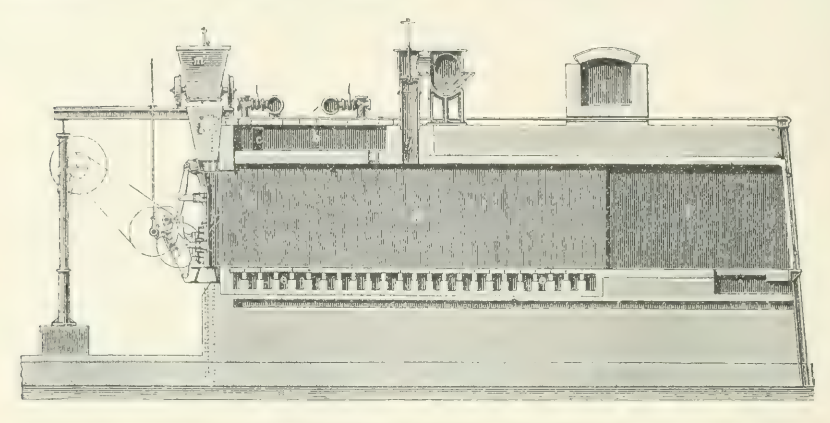


Fig. 69. Lürmann's Cokesofen. Längsschnitt.

gasung und Versinterung, so dass in einer bestimmten Zone sich immer eine gleiche Menge schmelzender und entgasender Kohlen befindet und folglich auch jederzeit gleichviel Gas entwickelt wird. Die fertigen Cokes werden allmälig bis in den Vorrathsraum *E* geschoben, aus dem sie durch den Schub der Ausdrückmaschine herausfallen. In Folge dieser Beschickungsweise befindet sich der ganze



Fig. 70. Lürmann's Cokesofen. Grundriss.

Inhalt des Ofens unter einem Drucke gleich dem Widerstande, den die in dem Ofen befindlichen Mengen von Kohlen und Cokes ihrer Fortbewegung entgegensetzen, angeblich 1200 bis 1300 kg, je nach Art der verwendeten Kohlen. Die theerhaltigen Gase steigen im Rohre *g* auf und gehen durch eine Theervorlage nach den Verdichtungsapparaten. Die Heizgase gelangen durch *a* in den Kanal *b*, aus diesem mittelst der Oeffnungen *cc* in die Züge *def* und durch diese, um fast den ganzen Umfang der Ofenkammer, nach dem Abhitzekanal *i*. Die durch den Kanal unter den Zügen *e* eintretende Verbrennungsluft bewirkt die Verbrennung der Gase in Räumen über dem Ofengewölbe, so dass 80 % der Ofenfläche vom Feuer umspült werden. Weil die Beschickung immer gleichmässig stark unter Druck steht und die Oefen

sehr warm gehen, kann man in diesen Oefen Gasflammkohlen oder Mischungen von Fett- mit Mager- oder Anthracitkohlen vercoken, die man bis dahin für unverwendbar hielt. Die entstehenden Cokes sind dichter, fester und schwerer, als aus anderen Oefen, wodurch der Abrieb vermindert, die Tragfähigkeit erhöht und die Erzeugung einer höheren Temperatur ermöglicht wird. Trotzdem haben diese Oefen noch nicht auf vielen Werken für die Dauer Eingang gefunden.

Das System vertikal stehender Ofenkammern endlich wird durch den Appolt'schen Ofen (Fig. 71 u. 72) repräsentirt. In einem gemeinschaftlichen Rauhgemäuer sind 12 bis 24 Schächte von 5 m

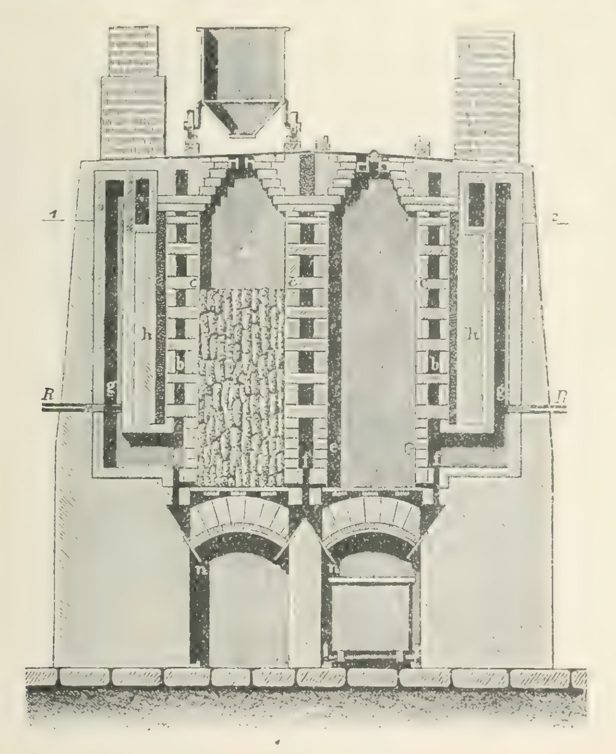


Fig. 71. Appolt's Cokesofen.

Höhe und einem inneren Querschnitte von 1100 : 330 mm oben und 1240 : 470 mm unten eingebaut, unten durch Klappthüren *l* und oben durch Deckplatten geschlossen. Die vollkommen frei stehenden Schächte werden nur durch Binder *d* gegen einander und gegen das Rauhgemäuer abgestützt. In verschiedenen Höhen führen die Abzugsöffnungen *e* die Gase nach den Räumen *b*, in welchen sie mit der durch *f* zuströmenden Luft verbrannt werden. Die Verbrennungsprodukte ziehen durch die vertikalen Kanäle *g* und *h* nach den horizontalen Zügen *n*, welche sie in den Schornstein führen. Den Zug und damit den Luftzutritt regelt man durch den Schieber *R*. Im Betriebe werden die Thüren *l* jede durch 2 hl Cokeslösche zu unterst der Kohlen vor der Einwirkung der Hitze geschützt. Die Ladung

von 1,33 Tonnen Kohlen füllt den Ofen nur bis zu der 0,875 m hohen, zusammengezogenen Schüttzone an und schwindet bei der energischen Vercokung und unter dem eigenen Drucke stark zusammen. Die Brenndauer beträgt 24 Stunden, die Entleerung erfolgt durch Oeffnen der Klappthüren *l* mit Hülfe eines von aussen aufzusteckenden Schlüssels; die Cokes fallen in nebenstehende Wagen. Die Oefen besitzen eine im Verhältniss zum Rauminhalt ausserordentlich grosse Oberfläche, welcher Umstand im Verein mit der vorzüglichen Heizung und dem eigenen Druck der Kohlensäure sie zur Vercokung gut backender, aber gasreicher Kohlensorten besonders geeignet macht. Anderer-

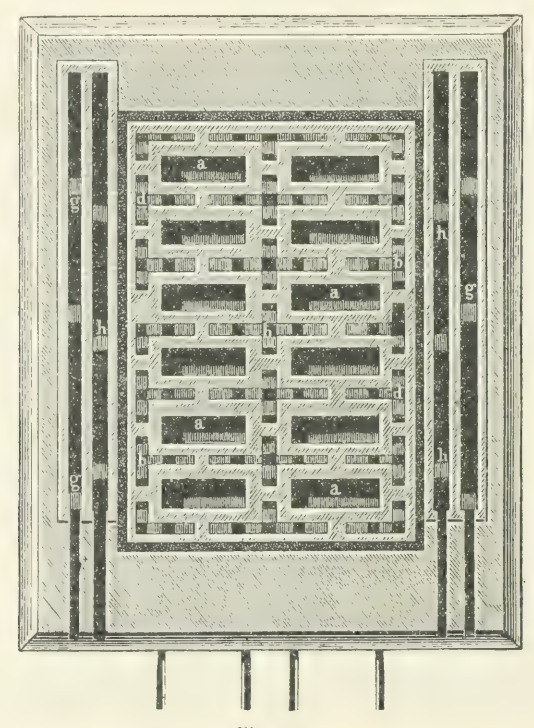


Fig. 72.

seits aber sind die hohen Anlagekosten derselben, die in der Kammermitte viel grössere Hitze wie an den Wandungen, sowie die in den Kammern herrschende überaus hohe Temperatur (über 1400° C.) Uebelstände genug, die die verhältnissmässig geringe Beliebtheit dieses Systems erklärlich machen.

Neuere Konstruktionen sind von Bauer (D. R. P. 67275, 73701; Z. Ing. **1893.** 469), Brunck (D. R. P. 73504; Z. Ing. **1894.** 970, **1895.** 80), u. A. angegeben worden.

Eine das Ausbringen an Cokes sehr günstig beeinflussende Neuerung ist das Komprimiren der Kohlenbeschickung vor dem Einbringen derselben durch Kohlenstampfvorrichtungen. Die in dieser Richtung auf dem Werke von Trzynietz bei Teschen (Z. B. H. **1884.** 231. J. Gasbel. **1892.** 309) bewährte Methode ist von J. Quaglio

(D. R. P. 36097. Gewbfl. Sitzungsber. 1892. 146) vervollkommnet worden. Man füllt einen Blechkasten mit abnehmbaren Seitenwänden und einer beweglichen Bodenplatte in drei gleichhohen Theilparthien mit normalfeuchter Kohle und reduzirt die Höhe der Schichten durch dreimaliges Stampfen um 25 %. Dann werden die Seitenwände zurückgeklappt und der erzielte Kuchen, der nun die Dimensionen der Ofenkammer besitzt, auf der Blechplatte in den Ofen gezogen. So wurde auch bei weniger gut backender Kohle, auch bei einem Zusatz von 25 % Anthracit, eine gleichmässige Vercokung, dichtes Produkt und eine um 5 bis 6 % vergrösserte Ausbeute erzielt.

Eine Ausführungsform dieses Prozesses ist die von W. Leicht herrührende Vorrichtung Fig. 73 (D. R. P. 70168). Dieselbe besteht aus zwei Kastenwagen *A*, die vor der Stirnseite der Ofenbatterie auf einer entsprechenden Fahrbahn hin- und hergefahren werden können, um abwechselnd aus den Vorrathskammern gefüllt und nach der Kompression in die Oefen entleert zu werden. Der Boden *a* der Kastenwagen ist zwischen den Seitenwänden a^1 parallel zur Längsrichtung der Oefen verschiebbar, zu welchem Zwecke er mit einer Zahnstange a^2 verbunden ist, die durch ein Getriebe $b b^1 b^2$ mit dem Motor der Ausstossmaschine gekuppelt und durch denselben bewegt werden kann. Zum Komprimiren des Kohlenkleins dienen eine oder mehrere Walzen *CC*, drehbar in einem Blechgehäuse *c* gelagert, das zugleich die Abstreifer c^1 zum Reinhalten der Walzen und die im Scharnier drehbaren Planirbleche c^2 trägt. Je eine solche Walzvorrichtung ist bei der Ofenbatterie derart angeordnet, dass sie, wenn die Kastenwagen *A* unter den Vorrathskammern sich befinden, in dieselben entsprechend der Höhe der Kohlenfüllung eingesenkt und in deren

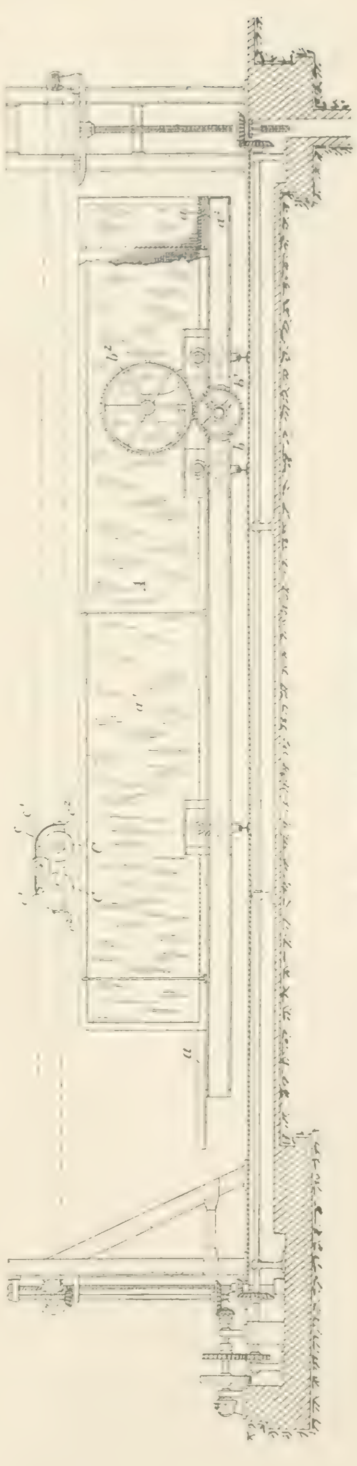


Fig. 73. Leicht's Cokeskohlen-Stampfapparat.

Längsrichtung durch einen besonderen Bewegungsmechanismus hin- und herbewegt werden kann, wobei sie durch ihr Eigengewicht und den in Folge ihrer Einstellung hervorgebrachten Druck das Kohlenklein gleichmässig in den Kasten vertheilt und komprimirt. Hierauf wird der Kastenwagen mit der Ausstossmaschine gekuppelt und mit derselben an den zu füllenden Ofen gefahren, aus diesem die fertige Cokesladung ausgestossen, dann der Kastenwagen konaxial zum Ofen gestellt, der Motor der Ausstossmaschine mit dem Getriebe bb^1 b^2 verbunden und so die Zahnstange a^2 nebst der auf dem Boden a des Kastenwagens ruhenden komprimirten Füllung in den Ofen geschoben. Nach Herablassen des Ofenschiebers und entsprechender Verspreizung oder Verankerung des Kastens wird die Zahnstange zurückgezogen, so dass die Kohle im Ofen bleibt.

Ueber die 1882 bei insgesammt 4045 Cokesöfen verschiedener Systeme auf den Zechen des Oberbergamtsberzirks Dortmund ermittelte Brenndauer und Füllung giebt F. M. Simmersbach (Z. B. H. 35. 293) eine Uebersicht:

1882	Rundöfen	Systeme Smet und François		Belgische Systeme	Coppée-Laumonnier	System Coppée und theils Coppée-Otto									Summa
Gesammtzahl der Cokesöfen	453	819		66	24	2673									4045
Einzelzahl	453	463	356	66	24	285	36	48	36	50	2102	70	36	10	—
Brenndauer in Stunden	72	24	48	72	48	24	28	30 bis 36	45	46	48	52	56	72	—
Füllung in Centnern	90 bis 130	40 bis 72	60 bis 135	80	45	40 bis 64	60	50 bis 60	105 bis 110	120 bis 130	60 bis 140	127 bis 140	105	100	—
Leistungsfähigkeit pro Tag in Tonnen (auf feuchte Kohle berechnet).	1,952	2,209	2,209	1,333	1,125	2,768									2,471

Die mit den verschiedenen Ofensystemen erhaltenen Cokes-Ausbeuten betrugen bei den oberschlesischen Cokereien in den Jahren 1885 bis 1887 (F. J. **1888.** 156) in Prozenten:

	1885		1886		1887	
	Gesammt-ausbringen	Stück-cokes	Gesammt-ausbringen	Stück-cokes	Gesammt-ausbringen	Stück-cokes
a) Stehende Kammern (Appolt-Oefen).						
Donnersmarckhütte	66,83	57.24	67,34	58,59	72,00	63,9
Florentinergrube	65.06	56,07	64,82	55,38	64,99	54,6
b) Liegende Kammern.						
Friedenshütte, Syst. Wintzeck (auf gewaschene Kohlen bezogen)	70,96	64,91	68,51	58,67	67,85	61,1
Julienhütte, Syst. Wintzeck u. Coppée (auf ungewaschene Kohlen bezogen)	66,95	62,50	62,87	53,90	69,41	64,8
Orzesche, Syst. Coppée mit Oberflächenstampfen der Ladung (aus gewaschenen Kohlen)	58,88	45,62	48,67	40.46	69,65	26,3(?)
Poremba, System Dr. Otto, Stampfverfahr. n. Quaglio .	60,39	—	66,97	58,10	65,75	59,77
c) Kuppelöfen.						
Gräfl. Henkel'sche Cokerei .	57,74	52,36	56,30	50,03	54,76	49.5
d) Schaumburger Oefen und Meileressen.						
Laurahütte	54,77	51,80	54,31	51,20	51,16	?

Die Menge der erzielten Nebenprodukte betrug bei den Kohlendestillationsbetrieben der Firma Dr. C. Otto & Co. (St. E. **1892.** 1056) in Prozent:

Anlage	1885		1890		1891		1892		Anzahl der Oefen
	Theer	schwefels. Ammoniak	Theer	schwefels. Ammoniak	Theer	schwefels. Ammoniak	Theer	schwefels. Ammoniak	
Pluto	3,18	0,97	4,08	1.00	4,08	1,01	4,00	1,00	40
Germania II . . .	2,79	0.71	3.02	1,08	3,29	1,16	2.97	1.15	60
Amalia	—	—	3,18	1,05	3,07	1,15	2.89	1,27	60
Friedrich d. Grosse	—	—	2.90	1,12	2.93	1.12	2,85	1,11	60
Recklinghausen II .	—	—	—	–	6 Monate 3,72	1,09	3,86	1,16	60
Julia	—	—	—	—	5 Monate 3,29	0,89	3.31	1,12	60

Eine Reihe analytischer Zahlen über die Zusammensetzung verschiedener Cokessorten giebt folgende von O. Simmersbach zusammengestellte Tabelle:

Herkunft	Kohlenstoff	Asche	Schwefel	Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff	Analytiker
Deutschland[1]).							
Westphalen	85,060	6,400		0.860	7,680	—	Muck
„	91.772	6,933		1,255	0,040	—	„
„	83,487	10.309		0.737	5,467	—	„
Saar	86,460	8,540		1,980	3,020	—	„
Belgien[2]).							
Seraing	80,850	16.510		0,510	2,130	—	J. L. Bell
Mons basin	91,300	6,200	—	0,330	2,170		M. de Marsilly
„ „	91,590	5,890	—	0,470	2,050		„
England[2]).							
Durham	93,150	3,950	—	0,720	0,900	1,280	Richardson
„	91,580	6,860		0,230	1,310	—	J. L. Bell
„	91,490	6,320		0,460	1,730	—	„
„	92,980	4,610		0,300	2,110	—	„
„	92,000	0,700		0,200	7,300	—	Baer
„	93,040	5.090		0,260	1.610	—	„
„	84,360	9,150		0,187	0,303	—	J. Percy
Australien[3]).				Feuchtigkeit	flüchtige Stoffe	spec. Gew.	
Neu-Süd-Wales . . .	88,086	10,456	0,594	0,538	0,328	1,311	C. H. Mingaye
„ „ „ . . .	90,880	7,930	0.420	0,310	0.460	1,339	„
„ „ „ . . .	84,210	14,050	0,508	0,698	0,525	—	„
Amerika[2]).							
Pennsylvania:							
Connellsville . . .	89,576	9,113	0,821	0,300	0,460	nicht best.	Mc. Creath
„ . . .	89,150	9.650	1,200	—	—	—	B. Crowther
Irwin's	88,240	9,414	0.962	—	1,384	—	Carnegie Bros. & Co.
Alleghenymountains	87,580	11,360	1,060	—	—	—	Mc. Creath
Blossburg	84,760	13,345	0,998	0,175	0,722	—	„
Allegheny River . .	85,777	11,463	2,107	0,330	0.623	—	„
Beaver county . .	84,727	12,636	1,994	0,100	0.633	—	„
West Virginia:							
New-River	93,850	5,850	0,300	—	—	—	J. B. Britton
„ „	92,180	6,680	0,618	0,110	—	—	„
„ „	93,000	6,730	0,270	—	—	—	C. E. Dwight
„ „	92,220	7,530	0,910	—	—	—	„
Ohio:							
Leetonia	93,750	5,380	0,870	—	—	—	Wormley
Steubenville . . .	90,630	8,380	0,270	—	—	—	Wuth

[1]) Muck, Chemie der Steinkohle. S. 203.
[2]) Weeks, Manufacture of Coke.
[3]) Ber. d. geol. Abth., Bergwerksamt Sidney v. 18. Sept. 1890.

Zusammensetzung verschiedener Cokessorten.

Herkunft	Kohlenstoff	Asche	Schwefel	Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff	Analytiker
Tenessee:							
Tracy City	83,364	15,440	0,142	—	—	—	Land
Whitesides	94,560	4,650	0,790	—	—	—	Etna Coal Comp.
Rockwood	84,187	14,141	0,182	—	—	—	Land
Alabama:							
Warrior Field . .	88,224	11,315	0,563	0,362	0,990		Mc. Calley
Cahaba Field . . .	84,035	15,216	0,445	0,683	0,660	—	„
Illinois:							
Big Muddy . . .	88,180	10,070	0,610	—	0,930	—	T.M.Williamson
Colorado:							
El Moro	87,470	10,680	0,850	1,85		—	„
Crested Buttes . .	92,030	6,620	—	1,35		—	„

Das Vercokungsprodukt ist bei der an den einzelnen Stellen der Beschickung verschiedenen Wirkung der Hitze und des Druckes nicht von überall gleichartiger Beschaffenheit; man unterscheidet Stücke oder Grosscokes, die fest und dicht zusammengeschmolzenen Stücke, Praschen oder Kleincokes, die kleineren, weniger fest geschmolzenen Abfallstücke des Grosscokes, und Lösche, den Abrieb der Cokesstücke, der sich zumeist aus der durch Abbrand der Kohle oder durch Abrieb des Ofenmaterials aschereicheren Oberfläche des Cokeskuchens bildet. Die Trennung dieser Produkte erfolgt bei der Verladung, die bei Stückcokes mit Cokesgabeln von meist 35 bis 45 mm Zinkenabstand stattfindet. Die durch die Zinken fallenden Stücke werden als minderwerthige Praschen verkauft. Die Cokeslösche findet theilweise Verwendung bei der Mörtelbereitung (durch Zusatz an Stelle von Sand), theils zur Darstellung der sogen. Löschsteine, die aus Lösche und Kalkmilch oder Lehm geformt werden und nach dem Trocknen ein leichtes und zähes Baumaterial für Bauten geringerer Tragfähigkeit liefern. Der Prozentsatz der drei Sorten ist je nach dem Ausbringen und dem Gange der Oefen verschieden. Auf einigen Cokesanlagen (im Saargebiete) werden die Stückcokes durch Quetsch- oder Walzwerke gebrochen, dann in Separationstrommeln nach der Korngrösse getrennt und als Brechcokes, Körnercokes, Erbscokes etc. besonders zum Hausbrande in Füllöfen verkauft.

Gute Schmelzcokes sollen silberweisse bis hellgraue Farbe, metallischen Glanz, stängeliges Gefüge und hellen Klang besitzen, ausserdem fest, hart und porös sein. Beim Ablöschen oder durch Regen nehmen die Cokes bis zu 17 % Wasser auf, die nur langsam wieder abgegeben werden.

Grössere Mengen Wasserstoff und Sauerstoff, wie auch in mehreren der obigen Analysen angegeben, finden sich nicht selten und sind nicht durchaus auf unvollständige Entgasung der Cokes zurückzuführen. John Parry (Ch. N. 25. 98. D. **204**. 470), der fand, dass nicht unwesentliche Quantitäten von Gasen, namentlich Wasserstoff, von den Cokes zurückgehalten und selbst bei hoher Temperatur und unter der Wirkung der Sprengel'schen Luftpumpe nur schwer abgegeben werden, hält dieselben für occludirt, während Muck sie auf das Vorhandensein feuerbeständiger fester Kohlenstoffverbindungen zurückführt.

Die bei der „Kohlendestillation“ gewonnenen Nebenprodukte sind in ihrer Beschaffenheit und Menge sowohl von der Art der benutzten Kohlen als auch von der Bauart und dem System der Cokesöfen abhängig. Nach Schondorff erhält man, auf die vercokte Rohkohle berechnet,

	an Theer	schwefels. Ammoniak
in Bességes	2,48 %	0,55 %
aus westphälisch. Cokeskohlen	2,77	1,10
„ Saarbrücker Fettkohlen .	5—6	0,435—0,6

Die Zusammensetzung zweier Cokesofentheere und zwar (Nr. 1) von der Zeche Germania bei Dortmund (System Dr. Otto) und (Nr. 2) der Zeche Hibernia und Shamrock (System nach D. R. P. 37280) untersuchten Lunge und Schmidt (Ch. J. **1887**. 337) und fanden darin:

	Nr. 1	Nr. 2
Anilinbenzol	1,68	1,12
Schwere Naphta	3,64	2,06
Rohnaphtalin aus Mittelöl	4,54	1,09
„ „ Schweröl	3,15	0,44
„ insgesammt	7,69	1,53
Rohphenole aus Leichtöl	0,25	0,28
„ „ Mittelöl	1,56	4,90
„ „ Schweröl	0,42	1,75
„ insgesammt	2,23	6,93
Anthracen, als 33 %ige Waare ber.	1,59	0,72
Kreosotöl = Mittelöl + Schweröl — Phenole u. Naphtalin	8,24	15,67
Anthracenöl, filtr. vom Anthracen	42,76	21,93
Pech (sehr hartes)	30,55	43,41
Wasser	—	3,84
	98,38	97,21

In zwei Proben des aus den Cokesofengasen direkt dargestellten Rohbenzols, deren eine durch Absorption (I), die andere durch Kompression (II) erhalten war, fanden Lunge und v. Kéler (ang. Ch. **1894**. 637):

	I	II
Benzol	85,10 Gew.-Proz.	67,03 Gew.-Proz
Toluol	11,63	15,61
Xylol	1,54	2,18
Höhere Homologe	0,09	6,41
Naphtalin	—	3,79
Höher siedende aromat. Kohlenwasserstoffe	—	1,42
Ungesätt. fette Kohlenwasserstoffe	0,41	0,96
Theerbasen	0,08	0,28
Phenole	0,08	0,11
Thiophene	0,46	0,71
Schwefelkohlenstoff	0,01	—
Methylisocyanür	0,0024	—
Mercaptane	0,00018	—
Destillationsrückstand	0,62	1,50

Das entweichende Gas, wovon pro Ofen 100 cbm übrig waren, fand Knoblauch (D. 254. 37) auf den Otto-Hoffmann-Oefen der Zeche Pluto zusammengesetzt:

Benzoldampf	0,60
Aethylen	1,61
Schwefelwasserstoff	0,42
Kohlensäure	1,39
Kohlenoxyd	6,41
Wasserstoff	52,69
Methan	35,67
Wasser	1,21
	100,00

Anwendung. Hauptkonsumenten der Cokesofentheere sind in Deutschland die Theerfarbenfabriken, deren Bedarf an Rohmaterial nur zum kleinsten Theile durch die Produktion der inländischen Gasanstalten gedeckt wird. Der Verkaufswerth eines Cokesofentheers ist daher direkt von seinem Gehalt an Benzol und Anthracen abhängig. Andrerseits ist die Produktion grösserer Mengen von Theerpech für die Briketfabrikation von grosser Bedeutung.

Statistik. Die Cokesproduktion beziffert sich für 1890 nach Zörner wie folgt:

	In Prozent der Weltproduktion	Tonnen	Die Cokesproduktion in Prozent der Kohlenförderung des Landes
England	37,6	12 446 000	6,7
Vereinigte Staaten . .	30,2	10 000 000[1] (geschätzt)	7,5
Deutschland	19,0	6 276 884	8,9
Belgien	6,5	2 176 755	10,7
Frankreich	4,5	1 500 000 (geschätzt)	5,8
Oesterreich	2,0	660 853	7,5
Ungarn	0,06	20 026	2,2
Russland	0,09	30 000 (geschätzt)	0,43
Spanien	0,06	20 000 (geschätzt)	2,0
Australien	0,15	50 000 (geschätzt)	1,0

In Deutschland wurden in den letzten Jahren an Cokes

	1890	1891	1892	1893	1894
erzeugt	7 411 520	7 712 090	7 843 330	8 099 218	8 941 391 t
eingeführt	351 258	318 798	465 726	439 182	404 179
	7 762 778	8 030 888	8 309 056	8 538 400	9 345 570
ausgeführt	1 074 755	1 354 298	1 717 893	1 902 424	2 261 924
mithin verbraucht	6 688 023	6 676 590	6 591 163	6 635 976	7 083 646

Untersuchung der festen Brennstoffe. Die besprochenen Untersuchungsmethoden sind in erster Linie für Steinkohle und Cokes, als die wichtigsten Brennmaterialien ausgearbeitet worden, aber mit entsprechenden Abänderungen auch für die Analyse von Torf und Braunkohle anwendbar.

Probenahme. Ueber die Erzielung einer richtigen Durchschnittsprobe schreibt Binder (Ch. Z. 1888. 1192) vor: Die Kohle wird im trockenen Zustande analysirt. Die grösste Sorgfalt ist auf die Entnahme der Durchschnittsprobe zu verwenden, denn bei einem oft so ungleichförmigen Material, wie die Kohlen, können hiedurch die grössten Fehler entstehen. Um eine grössere Kohlenprobe, z. B. von der durchschnittlichen Beschaffenheit eines Waggons zu erhalten, lässt man beim Abladen die 20. oder 30. Schaufel auf die Seite legen und erhält so ca. 8 Ctr. Kohlen. Diese werden, wenn nöthig, zerkleinert, bis sie aus ziemlich gleichgrossen Stücken bestehen und nach gutem Durchmischen zu einem Quadrat ausgebreitet. Man zieht nun mittelst einer Schaufel zwei Diagonalen, legt von den hiedurch gebildeten vier Dreiecken beliebige zwei, welche sich aber gegenüberstehen müssen, auf die Seite, mischt die liegengebliebenen gut, zerkleinert, wenn nöthig, bildet wieder ein Quadrat und fährt so fort, bis man ein Quantum von ca. 10 kg übrig behält. Diese Probe wird nun auf einer Mühle fein gemahlen, dann auf die

[1]) 1887: 7,6 Millionen. 1888: 8,5 Millionen.

oben angegebene Weise weiter getheilt, bis 200 bis 300 g übrig sind. Nun bildet man mit diesem Rest wieder ein Quadrat, theilt dasselbe nach der Art eines Schachbrettes und entnimmt jedem Felde eine Parthie Kohle, so dass man ungefähr eine Menge erhält, welche ein grösseres Probirröhrchen anfüllt. Diese Durchschnittsprobe reibt man nun in einer Reibschale möglichst fein und führt mit derselben die Analysen aus.

Die meisten analytischen Bestimmungen beziehen sich auf Wasser, Asche und wirkliche Asche in der „praktischen Asche" der Kesselfeuerungen (d. h. in den „Schlacken"). Dazu kommen Cokesausbeute, Schwefel, Stickstoff, Phosphor, Elementaranalyse und die darauf gegründete Heizwerthberechnung. In Fabriken schliessen sich daran periodische Bestimmungen des praktischen Verdampfungseffektes verschiedener Kohlensorten und die Vergleichung dieser Zahlen mit den aus der Elementaranalyse berechneten nebst wiederholten Kontrolen der Wärmeverluste in den Rauchgasen der Dampfkesselfeuerungen.

Für Wasser- und Aschenbestimmungen, sowie Ermittelung der unverbrannten Kohlensubstanz in den Schlacken und des Phosphors (den man in der zuerst hergestellten Asche bestimmt) genügt ein nur gröberes Pulvern im grossen eisernen Mörser und mit Sieben und abermaliges Pulvern und Durchsieben des ganzen Siebrückstandes. Wasserbestimmungen geben überhaupt nur bei Verzicht auf feineres Pulvern zuverlässige Resultate. (Z. B. für Braunkohlen, die oft über 50 % Feuchtigkeit enthalten, empfiehlt Binder (a. a. O.) möglichst rasch bei Entnahme der Durchschnittsprobe gut schliessende Gläser mit Feuchtigkeitsproben anzufüllen

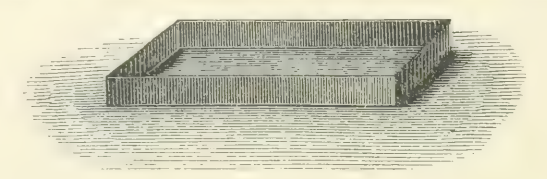


Fig. 71. Einäscherungskapsel.

oder in mit Blech ausgekleideten Kisten ein grösseres Quantum Kohlen mitzunehmen und dasselbe, nachdem es gewogen, ausgebreitet liegen zu lassen, bis es gut lufttrocken geworden ist, und den Gewichtsverlust zu bestimmen. Mit dieser Probe ist dann ebenfalls eine Wasserbestimmung bei 100° auszuführen und die Elementaranalyse etc. auf den Gesammtwassergehalt umzurechnen.) Auch die vollständige Veraschung wird bei nicht zu weit getriebenem feinem Pulvern viel sicherer gewährleistet. Dagegen ist (im Achatmörser) fein gepulverte Substanz für die Bestimmungen der Cokesausbeute, des Gesammtschwefels und des Stickstoffs, sowie für die Elementaranalyse zu verwenden.

Wasserbestimmung. Man tarirt auf einer guten Tarirwaage eine flache mittelgrosse Porzellanschale, wägt genau 100 g Kohle, Cokes etc. ab und trocknet genau 2 Stunden (nicht länger) bei 100° im Dampftrockenschrank. Alsdann stellt man die Schale aus letzterem vor die Waage (ohne Gebrauch eines Exsiccators) und wägt dieselbe, sobald sie die Temperatur der Umgebung beim Befühlen erkennen lässt, zurück. (Bei längerem Erhitzen können Steinkohlen wieder an Gewicht zunehmen; Cokes, die an der Luft rasch einen Theil ihrer Feuchtigkeit verlieren, sind im trockenen Zustande nicht merklich hygroskopisch, wohl aber scharf getrocknete Steinkohlen.)

Eine genaue Wasserbestimmung der Brennstoffe wird erforderlich, wo es sich um vollständige Analysen handelt, also nicht nur möglichst genaues Stimmen der Gesammtresultate auf 100 % gefordert wird, sondern wo man auch von dem in der Elementaranalyse sehr exakt gefundenen Gesammtwasserstoff die dem vorhandenen Wasser entsprechende, ebenso genau zu ermittelnde Menge Wasserstoff abzuziehen hat, um den gefundenen Werth in die Formel für Berechnung des Heizwerthes einzufügen. Zu solcher genaueren Wasserbestimmung wägt man 3 bis 5 g Substanz in paarweise auf einander geschliffenen, mit einer Klemme versehenen Uhrgläsern von ca. 8 bis 10 cm Durchmesser auf einer feinen chemischen Waage ab, wobei während des zweistündigen Trocknens bei 100° im Trockenschranke und während des darauf folgenden Erkaltens im Exsiccator das

die Substanz enthaltende Glas in dem leeren Ergänzungsglase liegt. Alsdann nimmt man die Uhrgläser aus den Exsiccatoren, deckt sie wieder luftdicht aufeinander und wägt zurück. Um hiebei Verwechslungen der verschiedenen Klemmen zu vermeiden, wendet man zweckmässig für sämmtliche Uhrgläserpaare nur eine einzige Klemme an, die man während des Stehens der Uhrgläser im Trockenschranke und in den Exsiccatoren im Gehäuse der chemischen Waage aufbewahrt.

Aschenbestimmung. Man wiegt 1 g Substanz in einer viereckigen, an den Rändern aufgebogenen Einäscherungskapsel von Platin (Fig. 74) ab und bringt es in den Muffelofen (Fig. 75), der Raum für 6 solcher Platinkapseln bietet. Es wird anfangs langsam und erst dann erwärmt, wenn die Platinkapseln (oder Platintiegel, zur Noth auch Porzellanschalen) im Ofen stehen. In der Regel ist die Veraschung in $^3/_4$ bis 1 Stunde beendigt, doch lassen manche Cokes sich ausserordentlich schwer veraschen, so dass eine zweistündige und selbst noch längere Erhitzung

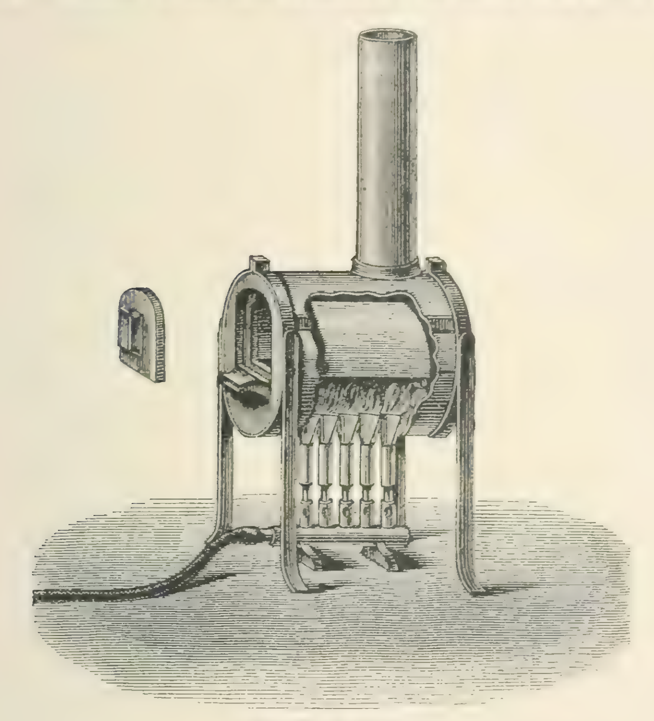


Fig. 75. **Muffelofen.**

im Muffelofen erforderlich wird. Um zu prüfen, ob die Veraschung vollständig ist, befeuchtet man die erkaltete Asche mit Alkohol; dann zeigen sich etwa vorhandene unverbrannte Kohlentheilchen als obenauf schwimmende schwarze Punkte. In solchem Falle wird der Alkohol vorsichtig abgedunstet und das Glühen wiederholt, bis der Glührückstand beim Wiederbefeuchten gleichmässig (weiss bis roth) gefärbt erscheint.

In Ermangelung eines Muffelofens kann man im Platintiegel veraschen, muss denselben jedoch vor den Verbrennungsgasen der Heizquelle schützen. Das geschieht am besten nach Lunge (Taschenbuch 1883, S. 2), indem man in eine runde Scheibe aus Asbestpappe mit scharfem Messer ein passendes Loch schneidet, den Tiegel hineinsetzt und die Pappscheibe auf ein Stück Eisen von etwa den Dimensionen 60 : 40 : 25 mm stützt (s. Fig. 76). Die Verbrennung erfordert ca. 2 Stunden. Auch hier hat man zuerst nur mit schwacher Flamme langsam zu erhitzen, um das Abdestilliren der flüchtigen Produkte zu bewirken und Vercokung zu vermeiden, dann gelingt das völlige Veraschen bei relativ kleiner Flamme ziemlich leicht.

Bei der Aschebestimmung in Cokes fallen die Resultate immer um einen kleinen Bruchtheil zu hoch aus, weil Kieselsäure und Eisenoxyd der Asche in den Cokes ursprünglich zum Theil als Siliciumeisen und metallisches Eisen vorhanden waren (Ch. Z. **1888**. 494).

Bestimmung der wirklichen Asche in der „praktischen Asche" (Schlacke). Die durch die Roststäbe der Feuerungen fallende „praktische" Asche oder Schlacke kann bis 10% oder noch mehr unverbrannte Kohle enthalten. Zu deren Bestimmung hat man eine grössere Durchschnittsprobe der während ca. 12 Stunden fallenden Asche zu pulvern, zu trocknen und 1 g davon zu veraschen.

Cokesausbeute der Steinkohlen wird nach der schon oben (S. 51) angegebenen Methode von Muck bestimmt. Von der bei dieser Tiegelprobe sich ergebenden Cokesausbeute pflegt man in der Praxis rund 5% abzuziehen und die erhaltene Zahl als annähernd zu erzielende „praktische Cokesausbeute" anzusehen.

In der gleichen Weise wie die Cokesausbeute der Steinkohlen wird auch das Kohleausbringen für Holz und Torf bestimmt.

Schwefelbestimmung. F. Muck hat (wie schon S. 55 erwähnt) bewiesen, dass der Schwefelgehalt der Steinkohlen keineswegs, wie man angenommen hatte, ausschliesslich oder zum überwiegenden Theile von beigemengtem Schwefelkiese herrühre, sondern nahezu in aller Steinkohle auch als „organischer" Schwefel enthalten sei; daher lässt sich aus der in einer Kohle gefundenen Schwefelmenge nicht auf den zu erwartenden Schwefelgehalt der daraus erhaltenen Cokes schliessen. Danach hat man in Steinkohlen zu unterscheiden Schwefel: a) in Metallsulfüren (Schwefeleisen, Schwefelcalcium etc.); b) organischen; c) in Form von (Calcium-) Sulfat vorhandenen. Bestimmt wird gewöhnlich Gesammtschwefel und Metallschwefel und zwar am besten in Kohlen und Cokes nach verschiedenen Methoden:

1. In Steinkohle. a) Gesammtschwefel. Nach Eschka (Fr. **13**. 344) mengt man 1,000 g fein gepulverter Kohle mit 2,000 g eines innigen Gemisches von 2 Thln. gutgebrannter reiner Magnesia und 1 Thl. wasserfreien reinen Natriumkarbonats (das man vorher auf etwaigen Schwefelsäuregehalt untersucht hat) im Platintiegel vermittelst eines sehr dicken Platindrahtes oder dünnen Glasstabes. Der Tiegel wird in der oben beschriebenen Weise mit einer durchlochten Asbestplatte schräg aufgestellt, offen so erhitzt, dass seine untere Hälfte ins Glühen kommt, und diese Erhitzung unter häufigem Umrühren mit dem Platindrahte eine Stunde lang fortgesetzt. Sobald die graue Farbe des Gemisches bleibend in Hellgelblich, Hellröthlich oder Hellbräunlich übergegangen, ist die Verbrennung beendet, man lässt erkalten, bringt Tiegel mit Inhalt in ein Becherglas, bedeckt darin mit Wasser und kocht die Schmelze allmählig unter wiederholtem Zusatze neuen Wassers aus. Zur Lösung setzt man Bromwasser bis zur schwach gelblichen Färbung, erwärmt zur Oxydation der noch etwa vorhandenen Sulfide, filtrirt, säuert das Filtrat mit Salzsäure an, kocht die dunkelbraune Flüssigkeit bis zur Farblosigkeit und fällt mit Chlorbaryum.

b) Metallschwefel. Drown (Ch. N. **43**. 89) verwendet eine gesättigte Lösung von Brom in Natronlauge vom spez. Gew. 1,25, der noch so viel Natron zugesetzt wird, dass sie kein freies Brom mehr abgiebt. Man befeuchtet die sehr fein gepulverte Substanz mit 10 ccm dieser Flüssigkeit, erhitzt und säuert mit Salzsäure eben an. In Zeiträumen von ca. 10 Minuten wird noch zweimal je 20 ccm der Bromlösung zugesetzt und dazwischen jedesmal wieder angesäuert; die Flüssigkeit soll heiss gehalten werden. Nach dem letzten Ansäuern wird zur Trockne verdunstet, zur Ueberführung der Kieselsäure in den unlöslichen Zustand (im Luftbade oder auf der Asbestplatte) auf 110 bis 115° erhitzt, mit Salzsäure aufgenommen und das Filtrat mit Chlorbaryum gefällt.

2. Cokes. a) Gesammtschwefel. Nach Blum (Fr. **27**. 445) wendet man Crossley's Methode an. In einer grossen Platinschale werden 1 g feingepulverte Cokes mit der dreissigfachen Gewichtsmenge eines ganz trockenen Gemisches von 16 Thln. (zur Verlangsamung der Verbrennung und Vermeidung von Verpuffung zugesetztem) Chlornatrium, 8 Thln. Salpeter, und 4 Thln. Natriumkarbonat innig gemengt und bei allmälig gesteigerter Hitze geglüht, bis die Schmelze ruhig fliesst. Die erkaltete Schmelze wird mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen, zur Zersetzung der Nitroverbindungen in einer Abdampfschale mit konz. Salzsäure zur Trockne verdampft, wieder in Salzsäure und Wasser gelöst und die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit mit Chlorbaryum gefällt.

b) Metallschwefel. Hiefür benutzt man entweder die Kaliumchlorat- oder die Bromsalzsäuremethode. Nach ersterer kocht man 3 g fein zerriebene Cokes längere Zeit mit 200 ccm einer 10%igen Lösung von reinem Kaliumchlorat und 100 ccm konz. Salzsäure, verdampft auf dem Wasserbade, nimmt den trockenen Rückstand mit verdünnter Salzsäure auf, verdünnt mit Wasser und fällt das Filtrat mit Chlorbaryum. Bei letzterer Methode werden 3 g feingepulverte Cokes zunächst mit 100 ccm Bromsalzsäure (einer gesättigten Lösung von Brom in konz. Salzsäure) digerirt, hierauf längere Zeit gekocht, verdampft und im Uebrigen wie oben bei der Kaliumchloratmethode verfahren.

Um den Schwefelgehalt der Kohlen und Cokes nicht in Folge von Verunreinigungen durch die schwefelhaltigen Verbrennungsgase des Bunsenbrenners zu hoch zu finden, hat man nach Böckmann sich entweder einer Spirituslampe oder der Lunge'schen Vorrichtung (Fig. 76) zu bedienen, die den direkten Zutritt der Verbrennungsgase hindert, oder man bestimmt nach Rothe's Vorschlag (Mitth. der kgl. techn. Vers.-Anst. zu Berlin **1891.** 107) den Schwefel der Kohlen im Muffelofen unter Benutzung von Porzellantiegeln, unter welchen Umständen die Verbrennung der Kohle schon in einer schwachen halben Stunde beendigt ist.

Stickstoffbestimmung. Schmitz (Fr. 25. 314) verwendet Kjeldahl's Methode in ihrer Abänderung von Stutzer und Reitmair:

1. Für Steinkohle. 0,8 bis 1,0 g sehr fein gepulverte, im Substanzröhrchen abgewogene Kohle wird in einem ca. 150 ccm fassenden Kochkölbchen aus gut gekühltem Kaliglase mit 1 g fein zerriebenem, auf nassem Wege bereitetem, in einem kleinen Bechergläschen abgewogenem Quecksilberoxyd und 20 ccm konz. Schwefelsäure zusammengebracht und zuerst ca. 1 Stunde (bis das stärkere Schäumen und Rauchen vorüber) auf Asbestplatten, dann ca. 1 bis 2 Stunden (bis die Farbe der Flüssigkeit die völlige Zersetzung unverkennbar anzeigt) auf Drahtnetzen in lebhaftem Sieden erhalten. In dieser Zeit haben sich alle Kohlenarten, selbst Anthracit, klar gelöst. Den erkalteten Kolbeninhalt spült man in einen etwas Wasser enthaltenden und in kaltem Wasser stehenden Kolben von ca. $^3/_4$ l Inhalt, setzt 120 bis 140 ccm reine Natronlauge von 30 bis 32^0 Bé. (erh. durch Lösen von ca. 310 g Aetznatron in Stangen zu 1 l), dann 35 ccm einer Lösung von gelbem Schwefelnatrium (etwa 40 g im Liter enthaltend) resp. 50 ccm Schwefelkalium, endlich zur Verhütung des Stossens ein Stückchen Zink hinzu und destillirt 20 bis 30 Minuten lang in dem von Stutzer angegebenen Apparate. Die vorgelegten 30 ccm $\frac{n}{20}$ Schwefelsäure werden mit $\frac{n}{20}$ Barytwasser unter Zusatz von Rosolsäure zurücktritt.

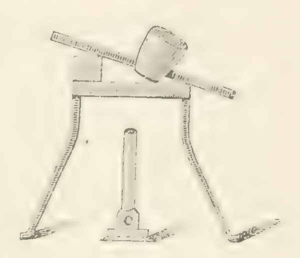


Fig. 76. Veraschungstiegel.

2. Für Cokes. 0,5 bis 0,7 g sehr fein gepulverter und durch feine Leinwand gebeutelter Substanz werden mit 1 g fein zerriebenem Quecksilberoxyd und 20 ccm konz. Schwefelsäure wie bei Kohle beschrieben behandelt. Nach einstündigem Kochen setzt man dazu portionsweise 1 g Quecksilberoxyd und darauf ebenfalls in kleinen Mengen 2 g fein gepulvertes Kaliumpermanganat zur heftig siedenden Flüssigkeit; dabei werden die an der Glaswandung sich hinaufziehenden feinen Cokespartikel durch häufiges Umschwenken des Kolbens wieder hinuntergespült. Nach Zusatz des, der grösseren Menge Quecksilberoxyd entsprechenden doppelten Quantums (70 ccm) Schwefelnatriumlösung (4:100) wird die Destillation und Filtration wie bei 1. ausgeführt.

Nach Schmitz hat man bei der Ausführung dieser Stickstoffbestimmung folgende Cokessorten zu unterscheiden:

I. Cokes, den man im Kleinen im Platintiegel darstellt;
II. Cokes aus Cokesöfen nach 24stündiger Charge;
III. Cokes von 48stündiger oder noch längerer Chargendauer (Patentcokes).

Davon ist Sorte I schon nach der für Steinkohlen angegebenen Methode 1 aufschliessbar, Sorte II kann nach der Methode 2 verarbeitet werden, wird dabei aber nicht vollkommen aufgeschlossen; doch weichen die Ergebnisse nur höchstens

0.10 bis 0.15 % von der Wirklichkeit ab. Sorte III giebt nach dieser Methode nur annähernd richtige Stickstoffzahlen.

Phosphorbestimmung. Bei den Brennmaterialien, die zur Herstellung von Stahl dienen sollen und hier möglichst phosphorfrei verlangt werden, bestimmt man den Phosphorgehalt in der Asche. Für diesen Zweck werden so viel Kohlen oder Cokes eingeäschert, dass man 1 bis 2 g Asche erhält; am besten geschieht das im Muffelofen, in dessen Muffel die Substanz auf einem Stück Platinblech mit aufgebogenen Rändern eingeführt wird. 1 bis 2 g der Asche digerirt man in einer Porzellanschale längere Zeit mit starker Salzsäure auf dem Wasserbade, wobei nach Muck stets die Phosphorsäure quantitativ in Lösung geht. Dann verdampft man zur Trockne, befeuchtet den Rückstand mit Salzsäure, nimmt mit 100 bis 150 ccm Wasser auf, erwärmt auf dem Wasserbade, filtrirt in eine zweite Porzellanschale und verdampft unter wiederholtem Zusatz von Salpetersäure bis nahe zur Trockne. Dann wird mit salpetersäurehaltigem Wasser aufgenommen, die Flüssigkeit in einem Becherglase mit Molybdänlösung gefällt, der Niederschlag mit einer durch Salpetersäure angesäuerten Lösung von Ammoniumnitrat (2 Thle. Ammoniumnitrat auf 20 Thle. Wasser und 1 Thl. Salpetersäure) ausgewaschen, bis das Waschwasser durch Ferrocyankalium kaum mehr gefärbt wird und in bekannter Weise weiter verfahren.

Die Elementaranalyse. Man verwende die Substanz nur mässig fein gepulvert und ein Porzellanschiffchen, um ein, die völlige Verbrennung hinderndes Zusammenbacken zu verhüten. In das beiderseits ca. 8 cm aus dem Ofen ragende Verbrennungsrohr kommt an jedes Ende ein ca. 2 cm langer Asbestpfropfen, dann 15 cm freier Raum, darauf das etwa 8 cm lange Schiffchen mit der Substanz (ca. 0.10 bis 0,15 g von gewöhnlicher Kohle, 0.15 bis 0,20 g von stark aschenhaltiger Steinkohle oder wasserreicher Braunkohle), danach eine Schicht Kupferoxyd und schliesslich 2 bis 3 Stücke chromsaures Blei. Letzteres kann weggelassen werden, wenn man den vorderen Theil der Kupferoxydschicht nur zu schwacher Rothgluth erhitzt; nur bei schwefelreichen Kohlen, z. B. Anthracit, wird die Vorlegung von Bleichromat oder geschmolzenem Kaliumbichromat, die dann nur schwach zu erhitzen sind, empfohlen. Die Verbrennung nimmt man im Sauerstoffstrome vor und regulirt denselben so, dass in 10 Sekunden ca. 20 Blasen durch die Waschflaschen gehen. Der Sauerstoff passire vier Waschflaschen, eine mit Natronlauge von 30 bis 32 ° Bé., zwei, die unten Aetznatron in Stangen und oben grössere Chlorcalciumstücke und etwas Watte enthalten, schliesslich noch eine Flasche mit Bimssteinstücken, die mit konz. Schwefelsäure getränkt sind. Zur genauen Kenntniss einer Kohlensorte gehört dann noch eine Elementaranalyse der daraus im Laboratorium hergestellten Cokes.

Aus diesen Bestimmungen der einzelnen Bestandtheile berechnet sich:

1. Die chemische Zusammensetzung der Rohkohle nach Prozenten von Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff, Wasser und Asche.
2. Die chemische Zusammensetzung der reinen Kohlensubstanz nach Abzug von Wasser und Asche.
3. Die Ausbeute einer Rohkohle an Cokes, fixem und flüchtigem Kohlenstoff, unter Benutzung der aus der Elementaranalyse der vercokten Steinkohle erhaltenen Zahlen.
4. Die Ausbeute der reinen Kohlensubstanz an Cokes und flüchtigen Kohlenbestandtheilen.
5. Die prozentische Zusammensetzung der flüchtigen Bestandtheile an Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel.

Ueber die Bestimmung des Heizwerthes vergl. den Abschnitt „Heizung“.

Wirthschaftliches und Statistik. Deutschland förderte an Steinkohlen:

im Jahre	Menge Tonnen	Werth Mark	im Jahre	Menge Tonnen	Werth Mark
1860 [1]	12 347 800	79 138 000	1892	71 327 752	526 896 065
1870	26 397 800	163 537 000	1893	73 908 999	498 466 421
1880	46 973 600	245 665 000	1894	76 741 721	509 100 213
1890	70 237 800	538 044 000	1895	79 163 634	538 923 586
1891	73 715 653	589 518 204			

Von den einzelnen Gewinnungsorten trugen zur gesammten deutschen Steinkohlenproduktion bei:

im Jahre	1881	1890
das oberschlesische Kohlenbecken . mit	21,37 %	24,02 %
„ rhein.-westphäl. (Ruhr-) Kohlenlager .	48,43	50,57
„ Saarbecken inkl. der Pfälzer Lager .	12,22	10,57
„ Zwickauer u. Chemnitzer Becken . .	6,50	5,07
„ niederschlesische	5,56	4,56
somit alle übrigen Fundorte nur . . .	5,92	5,21

In den letzten Jahren wurden von Deutschland Steinkohlen:

	1890	1891	1892	1893
gefördert	70 237 800	73 715 653	71 327 752	73 908 999 t
eingeführt . . .	4 164 541	5 032 826	4 436 983	4 664 047
	74 402 341	78 748 479	75 764 735	78 573 046
ausgeführt . . .	9 138 050	9 536 434	8 989 637	9 677 304
also verbraucht .	65 264 291	69 212 045	66 775 098	68 895 742

	1894	1895
gefördert	76 741 721	79 163 634 t
eingeführt	4 805 971	5 117 356
	81 547 692	84 280 990
ausgeführt	9 739 075	10 360 838
also verbraucht	71 808 617	73 920 152

Daraus ergiebt sich pro Kopf der Bevölkerung[2]) ein Jahresverbrauch von:

1890	1891	1892	1893	1894	1895
1318,26	1398,22	1348,99	1391,83	1450,68	1493,33 kg

An der Einfuhr nach Deutschland betheiligten sich:

im Jahre	1891	1892
Grossbritannien . . . mit	4 000 979	3 492 374 t
Oesterreich-Ungarn . . „	549 130	518 035
Belgien . . . . „	400 481	343 281
Niederlande . . . . . „	39 292	38 628
Frankreich . . . . . „	32 865	34 817

Von der Ausfuhr gingen in denselben Jahren nach:

den Niederlanden	3 361 732	3 113 258 t
Oesterreich-Ungarn	3 651 640	3 231 196
Belgien	701 134	696 169
Schweiz	660 693	632 430
Frankreich	639 707	509 939

---

[1]) Die Zahlen dieses Jahres beziehen sich auf den Bezirk des Zollgebietes von 1860.

[2]) Auf eine Bevölkerungszahl von 49,5 Millionen bezogen.

Freihafengebiet Hamburg . .	—	302 688 t
Russland	134 246	117 100
Italien	62 076	45 279
Schweden	10 876	11 122

Die Steinkohlenförderung von Grossbritannien betrug:

1872	1880	1890	1891
123 497 000	146 818 000	181 614 288	185 479 126 engl. Tonnen [1])

1892	1893	1894
181 786 871	164 325 795	188 278 000 engl. Tonnen [1])

An dieser gesammten Produktion der Vereinigten Königreiche betheiligten sich z. B. im Jahre 1891:

England und Wales .	mit	159 949 279 t
Schottland	„	25 424 166
Irland	„	105 681

Im gleichen Jahre betrug der Import 10 000, der Export 31 084 116 t engl. (inkl. Cokes und Brikets) und von letzterem Betrage empfing von europäischen Ländern:

Russland	1 502 514 t
Schweden und Norwegen	2 439 084
Dänemark	1 437 488
Deutschland	4 173 993
Holland	776 487
Frankreich	5 258 346
Portugal, Azoren, Madeira	624 832
Spanien und die kanarischen Inseln . . .	1 982 750

Die Produktion der englischen Kolonien im Jahre 1891 betrug 10 616 492 engl. Tonnen.

Belgien förderte

im Jahre	metr. Tonnen	im Jahre	metr. Tonnen
1861	10 057 163	1891	19 675 664
1870	13 697 118	1892	19 583 173
1880	16 886 698	1893	19 410 519
1890	20 365 960	1894	20 534 501

An der Produktion des Jahres 1893 partizipirten die einzelnen Gebiete:

Hennegau	mit	14 071 430 t
Namur	„	495 517
Lüttich	„	4 843 572

Eingeführt wurden 1891 1 621 065, ausgeführt 4 750 232 metr. Tonnen.

In Frankreich gewann man:

im Jahre	Tonnen	im Jahre	Tonnen
1802	844 000	1890	25 591 545
1820	1 094 000	1891	25 676 463
1860	8 304 000	1892	26 697 223
1870	13 330 000	1893	25 172 792
1880	19 362 000	1894	27 964 000

Dazu lieferte 1893 das Becken

von Valenciennes	13 842 889 t
St. Etienne	3 509 278

[1]) à 1,016 metr. Tonnen.

von Alais	. . . .	1 971 689 t
Creuzot und Blanzy	. .	1 562 446
Commentry	. . . . .	916 301
Aubin	. . . .	886 881

Im Jahre 1890 wurden eingeführt 9 664 200 Tonnen Kohlen und 1 292 400 Tonnen Cokes, ausgeführt 798 000 Tonnen Steinkohlen und Anthracit, 30 000 Tonnen Braunkohle und 75 000 Tonnen Cokes.

In Oesterreich-Ungarn wurden gewonnen:

im Jahre	1855	1860	1870	1880	1890
metr. Tonnen	1 180 506	1 948 190	4 295 775	6 694 678	9 925 877

	1891	1892	1893	1894
metr. Tonnen	10 212 236	10 293 340	10 715 449	10 610 274

Das Beitragsverhältniss der einzelnen Länder der österreichischen Krone gestaltete sich 1892:

Böhmen	39,92 %
Schlesien	39,97
Mähren	12,77
Galizien	6,84
Niederösterreich	0,50

Und für den Auslandsverkehr des Jahres 1891 wird angegeben eine Einfuhr von 3 670 195 Tonnen Steinkohle und 248 193 Tonnen Cokes neben einer Ausfuhr von 713 069 Tonnen Steinkohle und 73 452 Tonnen Cokes.

In Russland förderte man an Steinkohle und Anthracit:

im Jahre	1890	1891	1893	1894	1895
	5 869 506	6 007 457	7 551 180	8 648 640	9 725 000 t,

wobei der Antheil der einzelnen Bezirke für das Jahr 1890 sich belief:

in Polen	auf	2 450 232 t
im Donetzbecken . . .	„	3 001 619
im Moskauer Becken . .	„	135 403
in den Uralischen Becken	„	249 527

Im Jahre 1891 wurden noch

eingeführt	1 541 290 t
und ausgeführt	11 187

Die Vereinigten Staaten produzirten:

Im Jahre	Anthracit short tons[1])	Bituminöse Kohle (inkl. Lignit, Braunkohle und kleinen Mengen von Anthracit) short tons[1])
1880	28 649 811	42 831 758
1890	46 468 641	111 320 016
1891	50 665 431	117 901 237
1892	52 472 504	126 826 386
1893	53 950 400	128 320 821
1894	52 010 043	117 865 348
1895	58 362 985	137 398 347

Daselbst wurden im Jahre 1892

	Anthracit	bituminöse Kohle
eingeführt . . .	65 058	1 143 304 long tons[2])
und ausgeführt .	851 639	1 645 869

[1]) Zu 907,18 kg. [2]) Zu 1015,95 kg.

Die Steinkohlenförderung der vornehmsten Länder der Erde betrug 1890 (Glückauf 1892. 610) in metr. Tonnen:

			% der Weltprodukt.
Europa	Grossbritannien . . .	184 520 117	39,3
	Deutschland	70 237 808	15,1
	Frankreich	25 591 000	4,7
	Belgien	20 365 960	5,4
	Oesterreich-Ungarn . .	8 931 065	1,9
		994 812	0,2
	Russland	7 000 000[1]	1,5
	Spanien	1 020 000	0,2
	Schweden	223 842	0,05
	Türkei	180 000[1]	0,04
	Italien	20 000[1]	0,004
	Balkanstaaten	50 000[1]	0,011
	Summa rund	319 100 000	68,405
Amerika	Vereinigte Staaten . .	133 100 000	28,4
	Canada	3 000 000[1]	0,4
	Summa rund	136 100 000	28,8
Asien	China	3 500 000[1]	0,9
	Indien	2 300 000[1]	0,5
	Japan	2 200 000[1]	0.5
	Summa	8 000 000	1,9
Afrika	Capland	30 000[1]	0,006
	Natal	60 000[1]	0,012
	Summa	90 000	0,018
Australien	. . . .	5 000 000[1]	1,1
	Auf der ganzen Erde rund	468 300 000	100,223

Die Durchschnittspreise für 1 t Steinkohlen stellten sich in den wichtigsten Kohlenstaaten Europas nach Zörner auf:

	England (Exportpreis)	Deutschland	Frankreich	Belgien	Oesterreich
1890	12,60	7,66	8,75	11,20	10,06 M.
1891	11,91	8,00	10,66	10,06	7,11

Die gesammte, Braunkohlen und Steinkohlen zusammen umfassende, Kohlenausbeute aller Länder der Erde erreichte nach Juraschek („Uebersichten der Weltwirthschaft") im Jahre 1890, in je 1000 metr. Tonnen zu 1000 kg:

I. Europa.	
Grossbritannien . .	184 520
Deutschland	89 291
Frankreich	26 083
Oesterreich	24 260
Belgien	20 366
Russland	6 206
Ungarn (mit Kroatien)	3 244
Spanien	1 037[2]
Italien	390[3]
Schweden	327
Niederlande	58
Portugal	15[4]
Schweiz	6[5]
Griechenland . . .	6[2]
Summa	355 809

II. Ausser Europa.	
Vereinigte Staaten .	143 137
Neu-Süd-Wales . . .	3 619[3]
China . . . . ca.	3 000[6]
Canada	2 467[3]
Japan	2 259[3]
Britisch Ost-Indien .	2 203
Neu-Seeland	596
Chile . . . . ca.	356
Queensland	380[3]
Asiatische Türkei ca.	110
Capland (und Natal)	82[3]
Tasmanien	41[3]
Andere Gebiete ca.	60[7]
Summa	158 310

[1]) Geschätzt. — [2]) Zahl von 1888, da keine spätere bekannt. — [3]) Zahl von 1889. — [4]) Zahl von 1885. — [5]) Zahl von 1881. — [6]) Geschätzt. — [7]) Serbien allein soll 1889 130 062 Tonnen (?) Kohlen produziert haben.

Kohlenproduktion aller Länder . . 514 119 000 metr. Tonnen.

Der Werth derselben ist auf mindestens 3530 Millionen Mark zu schätzen.

Und in die Gestaltung des Verbrauchs an Kohlen aller Art, wie er, auf den Kopf der Bevölkerung berechnet, in den verschiedenen Industriestaaten während der letzten Jahrzehnte vor sich ging, gestattet das folgende von Rothwell (Eng. Min. J. 58. 2. 26 nach Mineral Ind. f. 1893) herrührende und die metrische Tonne als Einheit zu Grunde legende Diagramm (Fig. 77) einen interessanten Einblick:

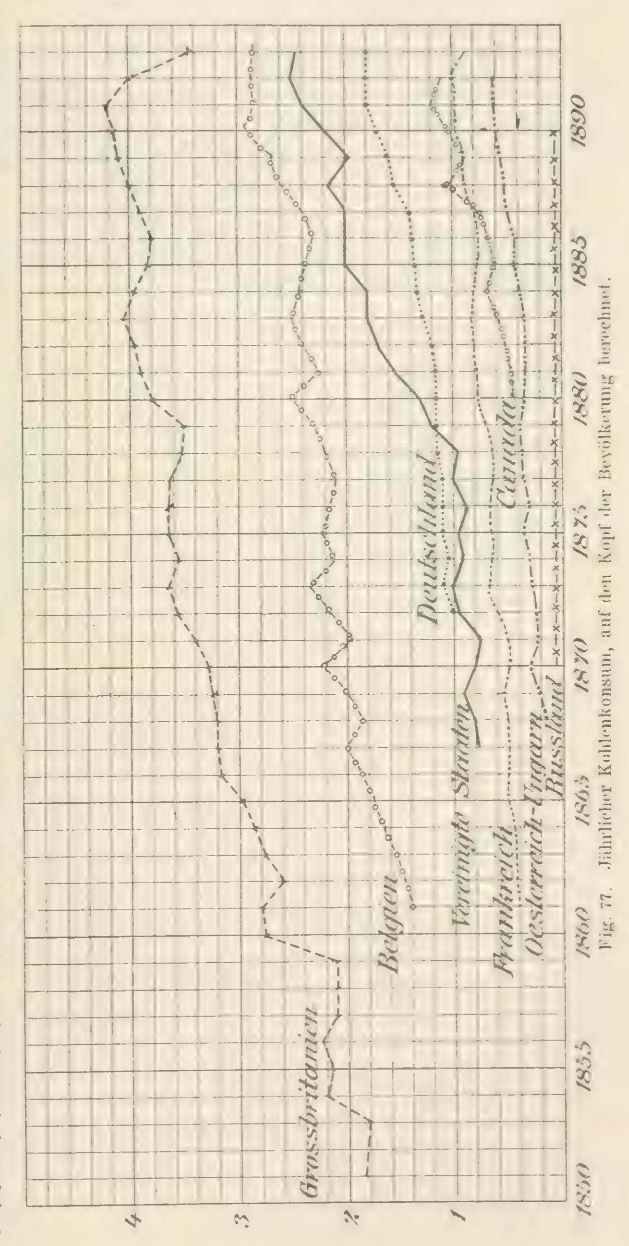


Fig. 77. Jährlicher Kohlenkonsum, auf den Kopf der Bevölkerung berechnet.

Literatur. Geinitz, Fleck u. Hartig, D. Steinkohlen Deutschlands und anderer Länder Europas (München 1865). — H. Mietzsch, Geologie der Kohlenlager (Leipzig 1875). — F. Berg, Die technisch u. ökonomisch am meisten geeignete Methode zur Briketirung der westphälisch. Feinkohle. Z. B. H. S. **28.** 149. — A. Gurlt, Die Bereitung der Steinkohlen-Brikets (Braunschweig 1880). — E. F. Dürre, Anlage und Betrieb der Eisenhütt. (Aachen 1882) — A. Peters, Ueber d. Aufbereitung der Steinkohlen im Ruhrbassin (Dortmund 1883). — Hüssener, Die Gewinnnng der Nebenprodukte der Cokesöfen. St. E. 1883. 397. — A. Hasslacher, Geschichtl. Entwickelung des Steinkohlen-Bergbaues im Saargebiete. Z. B. H. S. **32.** 401. — Cohn, Die Theer- und Ammoniak-Gewinnung aus Cokesöfen. Gewerbfl. Sitzungsber. **1885.** 46. — Preissig, Die Presskohlen-Industrie. (Freiberg 1887). — F. M. Simmersbach, Die Cokesfabrikation im Oberbergamts-Bezirk Dortmund mit Berücksichtigung des fremden Wettbewerbes. Z. B. H. S. **35.** 277. — Blömecke, Ueber die Steinkohlen-Vorkommnisse u. -Produktion. B. H. Z. **1888.** 105. 124. — F. Toula, D. Steinkohl., ihre Eigenschaften, Vorkommen,

Entstehung und nationalökonomische Bedeutung (Wien 1888). — G. Lunge, Die Industrie des Steinkohlentheers und Ammoniaks (Braunschweig 1888). — R. Lamprecht, Die Kohlen-Aufbereitung (Leipzig 1888). — Koort, Zur Entwickelung der deutschen Cokes-Industrie. D. **271**. 444. — Remy, Kohlenaufbereitung und Vercokung im Saargebiete. Z. B. H. S. **38**. 101. — Deicke, Die neuesten Formen der Cokesöfen von Coppée und von Hoffmann. Z. B. H. S. **39**. 203. — F. Muck, Die Chemie der Steinkohle (Leipzig 1891). — C. F. Dürre, Die neueren Cokesöfen (Leipzig 1892). — Leistikow, Entwickelung und Gestaltung der Cokes-Industrie durch die Verwerthung der Nebenerzeugnisse. St. E. **1892**. 818. — F. Lürmann, Fortschritte in Cokesofen-Einrichtungen. Ebenda S. 186. — R. Nasse, Die Kohlenvorräthe der europäischen Staaten, insbesondere Deutschlands, und deren Erschöpfung (Berlin 1893). — F. Böckmann, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden (Berlin 1893). — E. Sauvage, L'exploitation de l'anthracite en Pennsylvanie et ses déchets. A. Mines (9) **4**. 213. — F. Büttgenbach, Die Steinkohlen der Erde, ihre Verbreitung und ihre Erschöpfung. B. H. Z. **1893**. 207, 217. — Kosmann in Muspratt's Chemie in Anwendung auf Künste und Gewerbe. 4. Aufl. **4**. 591. — O. Simmersbach, Grundlagen der Cokeschemie (Berlin 1895). — Vogel, Zur Geschichte der Steinkohle. Glückauf **1895**. 857, 879; **1896**. 64, 281, 350, 378. — R. P. Rothwell, The mineral industry, its statistics, technology and trade in the United States and other countries from the earliest times to the end of 1895 (New-York and London 1896). — Zörner, Statistik der Steinkohle. Glückauf 1892—1893.

Paraffin.

Geschichtliches. Das Paraffin wurde nach einer Notiz Buchner's (W. J. **1869**. 706) zuerst von J. N. Fuchs 1809 im Erdöl von Tegernsee aufgefunden und 10 Jahre später als „Bergfett" beschrieben. Seine grosse wirthschaftliche Bedeutung erkannte als erster der Freiherr v. Reichenbach, der es im Holztheer entdeckte und der im Jahre 1830 in Hamburg tagenden Naturforscher-Versammlung als „Gas in fester Form" und das vorzüglichste Kerzenmaterial vorstellte. In einer Untersuchung über die aus verschiedenen Schweeltheeren darstellbaren flüssigen Kohlenwasserstoffe aus dem folgenden Jahre sagt er über das von ihm so genannte „Eupion", das man heute als eine Art von Solaröl bezeichnen würde (J. f. Chem. u. Phys. v. Schweigger-Seidel. **62**. 160): Wenn es einmal gelingen wird, die Abscheidung des Eupions aus den Theeren wohlfeil genug zu vollbringen, so ist es sehr wahrscheinlich, dass diese Substanz in den Kreis der wirthschaftlich nutzbaren Materialien wird gezogen werden können. Denn da sie hell, klar, russfrei und mit Docht brennt, so eignet sie sich zu einem Leuchtmaterial, das dem feinsten Oele nichts nachgiebt, nicht schmiert, den Docht nicht verdickt, an der Luft nicht verharzt, in der Kälte nicht erstarrt etc." Berichte über weitere Arbeiten mit dieser Materie veröffentlichte er bis 1843, kam aber zu der Ansicht, dass sich der fabriksmässigen Darstellung zu grosse Schwierigkeiten entgegenstellen würden.

1831 wurde das feste Paraffin von Gregory und Christison aus dem Rangoonöle abgeschieden, 1833 zeigte Laurent, dass man durch Destillation des bituminösen Schiefers von Autun zur Gewinnung mineralischer Oele gelange, und veranlasste Selligue zu Versuchen über die Darstellung von Brennölen auf diesem Wege, deren Ergebnisse derselbe 1839 öffentlich ausstellte.

Auch durch die trockene Destillation von Torf gelangte man zu solchen für die Beleuchtung verwerthbaren Stoffen, indem Runge in Oranienburg bei Berlin schon zu Anfang der vierziger Jahre daraus Paraffinkerzen auf diesem Wege herstellte; 1849 begann man mit der Verarbeitung des gleichen Rohmaterials in Irland (Amtl. Ber. üb. d. Pariser Ausstellung v. **1855**. S. 256).

Seit 1847 wurde in einer von Noblée eingerichteten Fabrik auf der Insel Wilhelmsburg bei Hamburg flüssiges „Hydrocarbür" aus schottischen Schiefern destillirt (Amtl. Bericht über d. Pariser Ausstellung v. **1855**. S. 252), 1849 folgte die Firma Wiesmann & Co. (Direktor Wagemann) in Beuel bei Bonn mit der Verarbeitung von Blätterkohle, die ungefähr gleichzeitig auch von einer französischen Gesellschaft in Köln (Direktor Vohl) in Angriff genommen wurde. Die ersten Versuche der Firma Göhler & Co. in Aschersleben mit dortiger Braunkohle fallen ins Jahr 1846, die ersten wirklichen Erfolge dabei aber beginnen erst 1855, wo sich auch in und bei Weissenfels die von Mahler, Gruhl, Schliephake, Grotowsky, Hübner, Riebeck u. A. geleiteten Fabriken entwickelten.

Aus der englischen Bogheadkohle stellte zuerst Young 1850 Mineralöle dar. Die ersten erfolgreichen Versuche mit Brennöl aus Kohle in Amerika erzielte Gessner, welcher 1846 in öffentlichen Vorträgen zu Prince Edwards Island damit gespeiste Lampen brannte. Eine Anzahl in den fünfziger Jahren in Amerika

eingerichteter Fabriken zur Destillation bituminöser Kohlen, die solchen Aufschwung genommen hatten, dass eine einzige Raffinerie am Alleghanyflusse 1859 täglich 27.200 l Rohöl verarbeitete, verschwanden bald wieder, nachdem im gleichen Jahre die erste Erdölquelle mit ungeahnter Ergiebigkeit erbohrt worden und immer neue derselben folgten. Seitdem bildet das Erdöl eine Hauptquelle besonders für flüssige Mineralöle, aber auch für Paraffin, und daneben wird der Bedarf an diesen Produkten — abgesehen von Betrieben von geringerer und mehr lokaler Bedeutung, wie der Destillation von Torf in Irland und von bituminösen Kohlen in der Gegend von Darmstadt sowie bei Quedlinburg und der Gewinnung von Paraffin aus Gruben um Kraljevo in Serbien — hauptsächlich gedeckt durch

1. das Erdwachs an den verschiedenen Stellen seines Vorkommens;
2. den Braunkohlentheer des sächsisch-thüringischen Reviers;
3. die bituminösen Schiefer Schottlands und des Beckens von Autun, zu denen neuerdings sich auch diejenigen von Neu-Süd-Wales in Australien gesellen.

Erdwachs.

Vorkommen. Erdwachs (Bergtalg, Ozokerit, fossiles Wachs, Lehmnaphta, Steintalg, Neft-gil [persisch]) findet sich in tertiären Schichten als ein aus Kohlenwasserstoffen bestehendes Mineral. Man findet es in England in Binneyquarry, Linlithgowshire, dem Kohlenwerke von Urpeth bei Newcastle und in Wales; in den Karpathen, wo es an vielen Stellen nachgewiesen ist, bauwürdig nur in Boryslaw-Wolanka und Pomiarki unweit von Drohobycz, sowie in Truskawiecz, Dwiniacz und Starunia bei Stanislau in Galizien und in Słanik in der Moldau; ferner in Kaukasien und zwar in Kuban, auf den Inseln Swjatoi und Tscheleken im Kaspischen Meere und in Turkmenien; endlich in Nordamerika im südlichen Utah, wo es abgebaut wird, unweit Los-Angeles in Californien, in Texas und in Arizona.

Das wichtigste und älteste Vorkommen ist das von Boryslaw, wo der Ozokerit in salzhaltigem Mergel in Form von Nestern, mitunter von grösserem Umfange, oder in Gängen von 0,2 bis 1 m Mächtigkeit und geringer Erstreckung sich findet. Dort wurde es 1854 zuerst von Doms entdeckt, der nach Erdöl grub, womit der Boden dort durchtränkt ist. Zunächst als unwillkommener Begleiter des Erdöls angesehen, wurde das Bergwachs seit Anfang der sechziger Jahre regelmässig ausgebeutet und, nach dem Vorgange von Landesberg in Lemberg, auf Paraffin verarbeitet, bis in der Mitte der siebziger Jahre Pilz und Ujhelyi ein Verfahren fanden, durch einfache Behandlung mit Schwefelsäure und Knochenkohle daraus einen dem Bienenwachs ähnlichen Stoff abzuscheiden, den sie Ceresin nannten. Seitdem stieg der Werth und die Förderung des Materials von Jahr zu Jahr. Bis 1865 hatte der Ozokerit als Kronmineral gegolten, nachdem er dann freigegeben worden, ist durch Zertheilung des Landes in viele kleine Loose und Niederbringung unzähliger Schächte in nächster Nähe von einander viel Material zerstört und gefährdet worden. Seit 1886 ist durch Gesetz das Recht, auf Ozokerit zu graben, vom Landbesitze getrennt und die Gewinnung unter amtliche Kontrole gestellt, auch ist seit neuerer Zeit durch Vereinigung grösserer Grubenfelder in einzelnen, kapitalkräftigen Händen dem Raubbau einigermassen gesteuert worden.

Das Vorhandensein von Ozokerit im amerikanischen Staate Utah war schon seit längerer Zeit bekannt und wurde seit 1885 ausgenutzt, doch mit Erfolg erst seit 1888 unter R. J. Kroupa, in welchem Jahre bei Soldiers Summit ein ausgedehntes Lager aufgeschlossen wurde. Die Produktion des Staates Utah ergab im Jahre 1888 ca. 130, 1889 150 und 1890 wahrscheinlich schon über 600 Tonnen Rohwachs.

Eigenschaften. Das rohe Erdwachs bildet eine amorphe Masse, mit einer von schwarz, grün und dunkelbraun bis hellgelb wechselnden Farbe, und einer von schmieriger Weichheit bis zur Härte des Gypses sich bewegenden Konsistenz; der Bruch der härteren Sorten ist faserig, das spez. Gew. liegt zwischen 0,85 und 0,95, der Schmelzpunkt zwischen 55 und 110°, meist bei 60 bis 70° C. Die Zusammensetzung schwankt um 85 bis 86% Kohlenstoff und 15 bis 14% Wasserstoff, so dass man ein Gemisch von Paraffinen mit Olefinen, in denen die ersteren vorwiegen, anzunehmen hat. Die Substanz ist löslich in Benzin, Terpentinöl, Petroleum, Aether und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Alkohol. Bei der Destillation rohen Ozokerits erhielt Rateau

2 bis	8 %	Benzin,
15 „	20	Naphta,
36 „	50	Paraffin,
15 „	20	schwere Oele,
10 „	20	festen Rückstand.

Aus einem Ozokerit von Tscheleken isolirten Beilstein und Wiegand (B. 16. 1547) durch Behandlung mit Lösungsmitteln einen krystallisirten Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt 79 °, den sie Leken nannten.

Eine sehr bemerkenswerthe Eigenschaft des rohen Erdwachses ist seine grosse Isolationsfähigkeit gegen Elektricität, die es zum Ersatze für Guttapercha geeignet erscheinen lässt.

Die Entstehung des Erdwachses ist nach der Analogie in Vorkommen und Zusammensetzung als der des Erdöles ähnlich anzunehmen. Während Zaloziecki (D. 280. 69. 85. 133) das Erdwachs als ein früheres Stadium der Zersetzung thierischer Stoffe, aus dem das Erdöl sich dann bildete, ansieht, ist Höfer (Das Erdöl und seine Verwandten. S. 57) geneigt, es als den nach Verdunstung der flüchtigeren Bestandtheile verbliebenen Rückstand paraffinreichen Erdöles anzusprechen. Als ein Uebergangsglied zwischen beiden bezeichnet Deutsch (Z. B. H. 1891. 25) die unter dem Namen Kyndebal auftretenden butterweichen Massen, die schon in warmem Wasser zu einer öligen Flüssigkeit schmelzen und bei Zusatz von etwas Erdöl nicht mehr erstarren. Für einen Zusammenhang zwischen beiden spricht auch die Beobachtung von Kast und Seidner (D. 284. 143), welche durch längeres Erwärmen amerikanischen Cylinderöles auf 120 ° C. ein sogen. „amorphes Paraffin" erhielten, das nach weiterer Reinigung eine geradezu überraschende Uebereinstimmung in den Eigenschaften mit einer Probe halbgebleichten Boryslawer Erdwachses gezeigt habe.

Die Gewinnung ist eine sehr primitive, durch Schächte von durchschnittlich 40 bis 80 m Tiefe, von denen aus die Lager ausgebeutet werden. Eine grosse Erschwerung dabei verursacht der grosse Druck des Gebirges, dem die weiche Ozokeritmasse nicht Stand zu halten vermag, so dass häufig beim Anhauen erdwachserfüllter Klüfte Durchbrüche stattfinden und die Schächte in kurzer Zeit vollkommen von Wachs gefüllt werden. In einzelnen Fällen wächst dasselbe oben aus dem Mundloch heraus und kann dort direkt abgestochen werden (Matka, Spargelwachs).

Das geförderte Haufwerk, „Lep", enthält durchschnittlich 6 bis 8, an anderen Stellen auch nur 2 bis 3 % Wachs. Es wird an Ort und Stelle durch Klaubarbeit in „Stufwachs", „wachshaltiges Grubenklein" und „taube Berge" geschieden. Das wachshaltige Grubenklein wird in Wasser geworfen und tüchtig durchgerührt, wodurch der grösste Theil des Wachses an die Oberfläche steigt, während im Rückstande nur noch 2 bis 3 % davon verbleiben. In 200 kg fassenden gusseisernen Kesseln wird das „Klaubwachs" und „Waschwachs" über freiem Feuer eingeschmolzen, von den zu Boden fallenden erdigen Massen getrennt und in kegelförmige Formen gefüllt; erstarrt kommt es in diesen 50 kg wiegenden Blöcken unter der Bezeichnung „Schmelzwachs" als Ausgangsmaterial für die weitere Verarbeitung in den Handel. Der noch 4 bis 10 % Wachs enthaltende Bodensatz der Schmelzkessel wird nach der Methode von J. Merz mit Benzin extrahirt und das Produkt als „Extraktionswachs" verkauft. Dieses Rohmaterial wird entweder durch Destillation auf Paraffin, zum bei weitem grössten Theile aber nach der Methode von Pilz und Ujhelyi auf Ceresin verarbeitet. Die Hauptorte für die Raffinirung sind Drohobycz, Lemberg, Wien, Frankfurt a. M., Halle, Hamburg, London, Glasgow, Budapest, Sasnowice etc.

Verarbeitung. Zur Darstellung von Ceresin nach der Pilz- und Ujhelyi'schen Methode wird das Rohwachs in eisernen Kesseln aus Kesselblech mit aufgenietetem verstärktem Boden, die bis zu 3000 kg Erdwachs zu fassen vermögen, über freiem Feuer geschmolzen. Die Kessel sind oben offen, mit einem Mauerkranz versehen und werden nur so weit gefüllt, dass bei starkem Schäumen dem Inhalt ein Steigraum von mindestens 0,5 m bleibt. Ueber der Oeffnung des Kessels befindet sich ein Schirm aus Eisenblech, an dessen Rande ein Mantel von starkem Gewebe herabhängt, der die Oeffnung desselben allseitig schliesst. Ueber dem Schirme befindet sich ein durch Klappenventil absperrbares, 20 cm weites Abzugsrohr, das in ein grosses Sammelrohr mündet. Letzteres hat den Zweck, die Abzugsgase sämmtlicher Säurekessel in sich aufzunehmen und fortzuführen. Während der Beschickung werden die Kessel angeheizt, das Wachs schmilzt rasch, worauf das enthaltene Wasser im Laufe von 4 bis 6 Stunden unter Aufschäumen dampfförmig entweicht. In die nun 115 bis 120° heisse Masse wird die für die verarbeitete Wachssorte erfahrungsmässig nothwendige Menge Schwefelsäure, z. B. 18 bis 20% einer Säure mit 78% Anhydrid, in dünnem Strahle zugegeben und die Masse dauernd gerührt. Gleichzeitig wird die Temperatur langsam gesteigert, so dass sie nach 4 Stunden bei 160 bis 165° angelangt ist, bei welcher Höhe die durch Einwirkung der Schwefelsäure aus den oxydirbaren Bestandtheilen gebildeten schwarzen Produkte, der „Asphalt", sich in fester Form abscheiden. Nachdem diese Temperatur während 3 Stunden eingehalten, dann noch 3 Stunden auf 170 bis 175° unter Umrühren erhitzt worden, hat sich der Asphalt vollständig abgeschieden und die entstandene schweflige Säure, sowie die unzersetzt gebliebene Schwefelsäure sind der Hauptmenge nach verdampft. Man lässt nun auf 115° abkühlen und rührt 5 bis 6% „Entsäuerungspulver" ein, welches die letzten Reste der Säuren des Schwefels, sowie die entstandenen organischen Säuren (Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure u. a.) unter starkem Schäumen neutralisirt. Hiezu dienen meistens die Rückstände von der Blutlaugensalzfabrikation. Man lässt die Einwirkung ca. 3 Stunden unter langsamer Temperatursteigerung auf 130° vor sich gehen, trägt 1 bis 2% fein vertheilte Kohle enthaltendes „Entfärbungspulver" (Blutkohle) ein und rührt mit demselben 1 bis 2 Stunden durch.

Für die Trennung des Asphalts und Pulvers vom Ceresin bediente man sich ursprünglich liegender hydraulischer Warmpressen mit durch Dampf geheizten Platten. Zwischen je zwei Platten sind aus starkem Wollstoff hergestellte Presssäcke eingehängt, in die nach dem Anwärmen der ganzen Presse das Pressgut eingefüllt wird; dann filtrirt das Ceresin sogleich in dünnen Strahlen ab und wird nachgefüllt bis die Säcke keine merkbare Volumverminderung mehr erleiden. Dann werden dieselben oben eingeschlagen, die Presse angetrieben und das noch enthaltene Ceresin bei einem Drucke von 200 Atm. ausgepresst. Um ein völlig blankes Material zu erhalten, lässt man das gepresste Ceresin noch Warmfilterpressen passiren, deren Platten mit dünnem Leinenstoff überzogen sind und darüber doppelte Filtrirbögen von Fliesspapier und Barchentüberzüge tragen. Neuerdings aber werden die hydraulischen Warmpressen mehr und mehr durch Druckfilter oder Filterpressen verdrängt. Die ersteren bestehen aus doppelwandigen Cylindern von 1,5 m Höhe

und 1 m Durchmesser, in die man die heisse Wachsmasse von oben einträgt, worauf durch Aufschrauben eines Deckels verschlossen wird; unten ist ein siebförmiger Boden mittelst Kloben angeschraubt, auf dem das Filtertuch, meist gewöhnliches Segeltuch, lagert. Ist der Apparat gefüllt und geschlossen, so wird erst durch Dampfzufuhr in die Doppelwand erhitzt, dann direkter Dampf von oben in das Innere geleitet und das nun rapide herausströmende filtrirte Wachs in untergestellten Kübeln aufgefangen. 200 kg Wachs sind so in 5 Minuten durchgepresst, doch lässt man den Dampf durchstreichen, bis er trocken durch den Filterboden strömt. Dann wird der Boden abgeschraubt und die Rückstände fallen als völlig trockenes, feines Pulver selbstthätig heraus. Auf solchem Druckfilter, das mehr als drei hydraulische Pressen leistet, kann man aber nur stärker raffinirtes Wachs abpressen.

Am häufigsten werden heute die Filterpressen verwandt. Die Filterpresse resp. die dazu gehörige Pumpe ist direkt mit dem Säurekessel verbunden; die Pumpe saugt das Wachs aus dem Kessel und drückt es durch die Filterpresse. Als filtrirende Einlage dient Segeltuch oder selbst Jute; die nach rasch und elegant verlaufener Filtration erhaltenen Rückstände sind trocken und leicht extrahirbar. Für das Reinfiltriren des Wachses verwendet man statt der sogen. „Filtertische“ und des Filtrirpapiers heute ebenfalls Filterpressen und dazu Einlagen aus Baumwolltuch oder Flanell.

Indessen ergiebt die einmalige Behandlung nach einer der beschriebenen Methoden noch kein farbloses, sondern stets ein „gelbes“ Produkt. Selbst bei Anwendung von mehr oder stärkerer Schwefelsäure wirkt deren Ueberschuss nur auf den Asphalt stärker zersetzend ein, so dass zur Erzielung „weissen“ Ceresins eine zweite Raffinirung erforderlich und üblich ist. Hiefür ist es vortheilhaft, etwas stärkere Säure, etwa mit 81 % Anhydrid, in Anwendung zu bringen; zur Entsäuerung genügen in der Regel 3 %, zur Schönung 2 % Pulver.

Die in den Filterrückständen noch verbliebenen Wachsmengen werden durch Extraktion mit Benzin, in Extraktionsapparaten von Merz u. A., wiedergewonnen, die verbleibenden erschöpften Pulver sind nur noch als Feuerungs- oder Dungmaterial zu verwerthen.

Das fertig raffinirte Ceresin wird gerührt und in Formen gegossen. Das Rühren hat den Zweck, dem weissen Ceresin die Transparenz zu nehmen und ihm mehr Weisse zu geben. Dazu lässt man es abkühlen, bis es während des Erstarrens breiig zu werden beginnt, und peitscht es mit Holzschaufeln oder durch mechanische Rührvorrichtungen kräftig durch einander, bis es die gewünschte Beschaffenheit erreicht hat. Dann wird der Ceresinbrei in Handkübel geschöpft und in die Formen gegossen, die meist aus Weissblech bestehen und 3 bis 5 kg, oft noch mehr, fassen. Dieselben werden nach zwei- bis dreistündigem Abkühlen in Wasser gesetzt, wo die Ceresinkuchen vollständig erhärten, so dass sie durch einen schwachen Schlag leicht aus den Formen entfernt werden können.

Vielfach wird gefärbtes Ceresin im Handel verlangt, welches die Farbe des Bienenwachses zeigen soll. Zu dessen Herstellung verwendet man das gelbe Produkt und giebt ihm die entsprechende Nuance durch geeignete basische Theerfarbstoffe — wie Sudan, Lederin, Chino-

lingelb —, welche mit Stearinsäure zusammengeschmolzen fettlösliche Salze bilden.

Die für Ceresindarstellung nicht geeigneten Rohwachssorten, wozu ein grosser Theil der amerikanischen und kaukasischen gehört, werden, soweit sie nicht direkt Verwendung finden, auf Paraffin verarbeitet. Das rohe Erdwachs wird in grossen Destillirblasen mit überhitztem Wasserdampfe destillirt und das Produkt durch Röhrenkühler mit Luft- und Wasserkühlung verdichtet. Als Ergebniss dieser Destillation erhält man bei Anwendung galizischen Rohwachses nach **Watson Smith** (Soc. ch. J. 4. 667):

1. einen gasförmigen Kohlenwasserstoff in ca. 5 % Ausbeute.
2. eine flüchtige Naphta „ „ 3 „ „
3. ein vaselinartiges Produkt, genannt „Ozokerin“ „ „ 6 „ „
4. ein weiches Paraffin vom Schmelzpunkt 44,5 bis 46 ° C. „ „ 12 „ „
5. ein weisses Paraffin (Ozokerit) vom Schmelzpunkt 61 ° C.,
6. einen schwarzen wachsartigen Rückstand vom Schmelzpunkt 77 ° C.

Nach Platz erhält man unter Anwendung von Luftverdünnung bei der Destillation des Rohwachses eine Ausbeute von 75 bis 85 % an Rohparaffin, das nach Reinigung mit Schwefelsäure und Knochenkohle und Filtration durchschnittlich bei 60 bis 65° C. schmilzt und mit oder ohne Stearinzusatz auf Kerzen verarbeitet wird.

Verwendung. Ein grosser Theil des rohen Schmelzwachses wird, besonders in Amerika, wo bis vor kurzem keine Raffinerien bestanden, ohne jede weitere Reinigung für die verschiedensten Zwecke benutzt; so als Isolationsmaterial für elektrische Leitungen, in der Elektrotypie, Stereotypie und als Aetzgrund für Stahlplatten, zur Fabrikation von Siegellack, mit Oel gemischt zum Schmieren rasch laufender Maschinen, für Stiefelwichse und zum Ueberziehen oder Imprägniren aller Gegenstände, die wasserdicht gemacht oder vor Feuchtigkeit geschützt werden sollen.

Das Ceresin, welches in allen seinen Eigenschaften eine ausserordentliche Uebereinstimmung mit dem Bienenwachs zeigt, aber erheblich niedriger als dieses im Preise steht, kann in allen Fällen als Ersatz für dasselbe benutzt werden, so besonders in der Herstellung von Kerzen und Weihgeschenken für kirchliche Zwecke, als Appreturmittel und für viele andere Verwendungsarten, für die auch das Paraffin dient.

Von den Produkten der Destillation sollen Gas und Naphta unverwerthbar sein, das Ozokerin dient als Grundlage für Salben und Pomaden, geht auch als Ersatz des Schweinefetts nach Grasse (in Frankreich) zur „enfleurage“. Das Weichparaffin dient zur Herstellung billiger Kerzen, das weisse Paraffin, der eigentliche Ozokerit, wird zu den bekannten Ozokeritkerzen verarbeitet, die nicht nur 6 ° C. höher als alle anderen Paraffin- oder Stearinkerzen schmelzen, sondern auch erst bei viel höherer Temperatur biegsam werden und viel heller brennen. Das schwarze Paraffin dient für Isolationszwecke in der Elektrotechnik.

Die Untersuchung eines Rohwachses bezieht sich darauf, dasselbe in kleinen Mengen mit dem für die Erstraffinirung üblichen Prozentsatz an Schwefelsäure in ähnlicher Weise, wie im Grossbetriebe zu behandeln und den Säureasphalt zu wägen (B. Lach, Ch.-Z. 1885. 905). Für diese Asphaltbestimmung erhitzt man 200 g einer Durchschnittsprobe des fraglichen Stoffs in einer flachen Kupfer- oder Eisenschale auf 120 ° und giebt, wenn das Schäumen nachgelassen hat, 18 % von der im Betriebe für die Erstraffinirung gebräuchlichen Säure unter fortwährendem Umrühren mit einem eisernen Spatel hinzu, steigert die Temperatur in etwa 20 Minuten auf 160 ° und behält dieselbe so lange bei, bis der Asphalt körnig

wird und die Masse sich zu trennen beginnt. Dann lässt man sie auf 130 ° zurückkühlen, schüttet sie durch ein feinmaschiges Messingdrahtnetz in eine darunterstehende tarirte Schale, drückt den auf dem Siebnetz zurückbleibenden Asphalt einige Male mit dem Spatel aus, bis kein Ceresin mehr hindurchtropft und ermittelt das Gewicht des Ceresins. Die Hälfte des Verlustes an Erdwachs bezeichnet man als „prozentischen Asphaltgehalt" oder „Säureverlust". Derselbe beträgt in der Regel 25 bis 30 % bei gutem Erdwachs und kann bis auf 40 % und noch höher bei schlechten Sorten steigen.

Um genauen Aufschluss über die Eigenschaften des Rohmaterials und des daraus zu erhaltenden Ceresins zu erhalten, macht man die „25-Kiloprobe" mit dem Rohwachs, indem man die angegebene Gewichtsmenge in kleinen Versuchsapparaten in analoger Weise wie im Grossbetriebe einer Erstraffinirung mit Säure und Pulver unterwirft und das Produkt derselben nach Bruch, Farbe und Schmelzpunkt beurtheilt.

Wirthschaftliches und Statistik. Die Förderung von Ozokerit betrug in Oesterreich-Ungarn

im Jahre	1877	1880	1885	1890	1891
Tonnen	8 961	10 527	13 026	6 170	6 159

im Jahre	1892	1893	1894
Tonnen	5637	5625	6743

An daraus erhaltenem Ceresin wurden ausgeführt:

im Jahre	1891	1892	1893	1894	1895
Tonnen	3 594	3 710	3 777	3 614	2 382

Die Produktion der Vereinigten Staaten an raffinirtem Ozokerit belief sich

im Jahre	1890	1891	1892	
auf	158,9	59	7 603 049	Tonnen
im Werthe von	26 250	3000	20 229 128	Dollars.

Literatur. Gintl, Petroleum und Ozokerit (Wien 1873). — Windakiewicz, Erdöl und Erdwachs in Galizien (Wien 1875). — Pühler, Edwachs, Erdöl etc. (Wien 1879). — Bergmann, Petroleum und Erdwachs (Wien 1880). — Paul, Die Petroleum- und Erdwachsvorkommnisse Ostgaliziens (Wien 1881). — Watson Smith, Soc. ch. J. 4. 667. — Merz, Verarbeitung des Erdwachses von Boryslaw. Mähr. Gewerbebl. **1886**. Nr. 12. — A. Rateau, Note sur l'ozokerite, ses gisements, son exploitation à Boryslaw et son traitement industriel. A. Min. (**8.**) **11.** 147. — Platz, Erdwachsgewinnung in Boryslaw. Z. Ing. **1889**. 249. — Lhotzky, Das Erdwachs von Boryslaw. Z. B. H. (**1889**), Vereins-Mitth. S. 47. — Deutsch, Vorkommen und Gewinnung von Erdwachs in Boryslaw-Wolanka. B. H.-Z. **1891**. 25, 40. — E. v. Boyen, Beiträge zur Ceresinfabrikation. Ang. Ch. **1893**. 414, 448, 581, 601. — B. Lach, Fortschritte in der Ceresinindustrie. Ch. Z. **1894**. 1889. — Berlinerblau, Das Erdwachs, Ozokerit und Ceresin (Braunschweig 1897).

Braunkohlentheer.

Geschichtliches. Die ersten Versuche, durch trockne Destillation der Braunkohlen Paraffin und Photogen zu erhalten, wurden im Jahre 1846 von der Fabrik von Göhler & Co. in Aschersleben ausgeführt, doch gelangte man dort zu praktischen Ergebnissen erst im Jahre 1855, während 1858 L. Grotowsky als Direktor dieser Fabrik einen Weg fand, auch die seit Beginn der Arbeit dort aufgesammelten schweren Oele aufzuarbeiten und zu reinigen, so dass man Solaröl (Brennöl) und Paraffin (Schmieröl) in den Handel bringen konnte. Von den auf diese Erfolge hin in der Mitte der fünfziger Jahre in grösserer Zahl entstandenen Fabriken ging ein grosser Theil wegen ungenügender Produkte und in Folge der — auf die Destillation der schottischen Bogheadkohle gegründeten — Konkurrenz englischer Fabriken wieder zu Grunde. Nachdem dann der Prozess besser durchgearbeitet worden war, man auch gelernt hatte, auf die chemischen Verschiedenheiten des Rohmaterials bei der Anordnung des Fabrikationsganges sorgfältiger Rücksicht zu nehmen, hob sich der Industriezweig in Deutschland wieder. Die heute bestehenden Fabriken, die sich mit der chemischen Verarbeitung der Braunkohle befassen, liegen alle in oder dicht bei dem sächsisch-thüringischen Braunkohlenbecken, welches die Quelle des von ihnen bezogenen Rohmateriales bildet.

Darstellung. Ursprünglich wurde für Destillationszwecke allein der Pyropissit (Wachskohle, vergl. S. 23) verwandt, der eine im grubenfeuchten Zustande mehr oder weniger plastische, auch schmierige und sich fettig anfühlende, trocken bröcklige und zwischen den Fingern zerreibliche und leicht entzündliche Masse von gelblicher bis bräunlicher Farbe und äusserst wechselndem Gehalt an Kohlenwasserstoffen bildet. An heissen starken Alkohol giebt derselbe über 20 % eines schwachgefärbten harzartigen Körpers ab, welcher bei 75° C. erweicht, bei ca. 86° C. schmilzt und bei der Destillation ein paraffinreiches Oel übergehen lässt.

Von ähnlichen Eigenschaften sind auch die von Brückner (prakt. Ch. **57.** 1) aus zwei Braunkohlensorten von Gerstewitz dargestellten Harze und Fettsäuren, nämlich ein weisses krystallinisches Harz, „Leukopetrin", ein saures, durch Bleilösung fällbares Harz, die „Georetinsäure" $C_{12}H_{22}O_4$, und zwei nicht fällbare Harze, eins pulverförmig und nach der Formel $C_{25}H_{40}O_3$ zusammengesetzt und ein als zähe durchsichtige Masse aus Lösungsmitteln zurückbleibendes. Wackenroder und Staffel (Arch. Pharm. (2.) 60. 14) isolirten aus dem Pyropissit mit Natriumkarbonat einen durch Säure fällbaren Körper, den Wackenroder „Huminsäure" nannte, in einer Menge von 22.5 % und mit Alkohol 18 % eines wachsartigen Körpers von der Zusammensetzung $C_{20}H_{38}O_2$. Die Elementaranalyse eines ziemlich reinen Pyropissits ergab — nach Grouven (Z. B. H. S. **24.** 356) —:

	a) lufttrocken	b) auf Trockensubstanz ber.
Wasser	33,90	—
Asche	6,51	9,86
Kohlenstoff	43,81	66,24
Wasserstoff	6,97	10,55
Stickstoff	0,003	0,012
Sauerstoff	8,81	13,34

Pyropissit wurde besonders um Granschütz und Gerstewitz bei Weissenfels in grösseren Mengen gewonnen, doch ist dieses beste und werthvollste Material nun fast völlig abgebaut, so dass man gezwungen ist, sich an seiner Stelle der bitumenreicheren Sorten der erdigen Braunkohle als Schweelkohle zu bedienen. Da deren Gehalt an den die Schweelwürdigkeit bedingenden Kohlenwasserstoffen in weiten Grenzen schwankt, ist eine scharfe Unterscheidung zwischen den der Zersetzung unterworfenen Schweelkohlen und den zur Heizung dabei dienenden Feuerkohlen nicht möglich und nur durch empyreumatische Analyse festzustellen möglich, ob eine bestimmte Kohlensorte noch für den ersteren Zweck geeignet ist oder nicht. Im Allgemeinen gilt eine Kohle noch als schweelwürdig, wenn sie — auf 55% Wassergehalt bezogen — bei der Analyse einen Theergehalt von 8% aufweist, was einem Theerausbringen von 3,9 bis 4 kg pro hl im Grossbetriebe entspricht. Aermere Kohlen werden meistens im Betriebe verfeuert, doch ist es von den Fortschritten der Technik und der am Markte herrschenden Konjunktur abhängig, wie weit diese Grenze eingehalten wird oder sich auf- oder abwärts verschiebt.

Um die Bestimmung dieses Theerwerthes der Kohlen durchzuführen, unterwirft man nach Krey („Die Riebeck'schen Montanwerke“, Festschrift zum Bergmannstage in Halle 1889; s. F. J. **1890**. 58) eine Probe von 20 g, welche vom Momente der Probenahme in der Grube an wegen des sehr hohen Wassergehalts in luftdicht schliessendem Gefässe aufbewahrt wurde, dem Abschweelen in einer Glasretorte. Die Letztere ist birnenförmig und derartig beschaffen, dass die Schweeldämpfe leicht abziehen können; der weite Hals schliesst in möglichst stumpfem Winkel an den Retortenbauch (75 mm zu 100 mm) an, der Retortenhals wird luftdicht an die Vorlage angeschlossen und diese durch ein Glasrohr mit ausgezogener Spitze entluftet. Man erwärmt anfangs mit kleiner Flamme zur Austreibung des Wassers und verstärkt nach und nach das Feuer. Am Gasableitungsrohr prüft man die Stärke des entweichenden Gasstromes durch Anzünden desselben an der Grösse der entstehenden Flamme. Dieselbe darf nur unbedeutend sein und man rechnet je nach der Art der Kohle 4 bis 6 Stunden Schweelzeit für eine Retortenfüllung. Nach Beendigung wird der im Retortenhals sitzende Theer der Hauptmenge in der Vorlage hinzugeschmolzen und beide Destillate (Theer und Wasser) gewogen. Durch Auffüllen von heissem Wasser in die cylindrische Vorlage scheidet sich der Theer als auf dem Wasser schwimmende Schicht ab, die zu einem Kuchen erstarrt herausgehoben, getrocknet und gewogen wird. Aus der Differenz ergiebt sich nach Abzug des Vorlagegewichts der Wassergehalt. Bei paraffinarmen Theeren empfiehlt sich nach Böhm's Vorschlag der Zusatz einer gewogenen Menge von Paraffin in die Vorlage,

um einen festen Theerkuchen zu erzielen. Die in der Retorte zurückgebliebenen Cokes werden durch Wägung, der Verlust an Gas aus der Differenz der angewandten Kohlenmenge und der Summe der für Theer, Wasser und Cokes gefundenen Gewichte bestimmt. Um vergleichbare Zahlen zu erhalten, rechnet man die Analysenergebnisse auf den festen Wassergehalt von 55% um. Im Betriebe werden die Ergebnisse der Glasretorte nicht erzielt, man arbeitet in den einzelnen Schweelereien mit 50 bis 80% vom Resultat des Laboratoriumversuchs.

Durch empyreumatische Analyse reinsten Pyropissits erhielt Grotowsky:

Theer	66,06%
Cokes	26,15
Gas und Verlust . .	7,79
	100,00

Als thatsächlich im Grossbetriebe der sächsischen Schweelereien erzielte Ergebnisse verzeichnet Vollert auf 1 hl verschweelter Kohle:

im Jahre	1869	6,51 kg Theer
	1875	5,24
	1879	5,21
	1881	5,07
im Jahre	1883	4,88 kg Theer
	1885	4,66
	1887	4,81
	1888	4,70

Der dauernd fortschreitende Rückgang der Ausbeute ist auf die Verschweelung immer geringer werdenden Ausgangsmaterials zurückzuführen, welcher Einfluss den der Ausbeutevergrösserung in Folge von technischen Verbesserungen überwiegt.

Durch das Schweelen, eine trockne Destillation im geschlossenen Gefässe, wird die Braunkohle in entweichende flüchtige Verbindungen und zurückbleibende Cokes verwandelt; von den ersteren geht ein Bruchtheil in Form von permanenten Gasen fort, die Hauptmenge kondensirt sich als Theer, der das Hauptprodukt der Fabrikation bildet. Zugleich gehen gewisse Bestandtheile des in den Kohlen enthaltenen Bitumens in feste Paraffinkohlenwasserstoffe über (vergl. Zaloziecki, ang. Ch. **1888**. 261, 318), eine Umwandelung, die bei den folgenden Destillationen des Theeres in weiterem Maasse eintritt, aber andererseits in der, eine zu weit fortgesetzte Destillation verhindernden, Zersetzlichkeit der Paraffine (unter Bildung von Gasen und leichten Oelen) ihre Grenze findet. Zur Ausführung dieser Zersetzung bediente man sich früher liegender gusseiserner Retorten von ca. 2,5 m Länge und elliptischem Querschnitt von 360:720 mm, die in analoger Weise wie die Gasretorten beschickt und befeuert wurden. Dieselben sind aber nun vielfach durch die im Jahre 1858 von Rolle eingeführten und verbesserten stehenden Schweelcylinder verdrängt worden. Diese Cylinder *A*, Fig. 78, sind aus Eisen oder Chamotte hergestellt und besitzen eine Höhe von 5 bis 7 m, einen Durchmesser von 1,25 bis 1,9 m; das untere Ende läuft in einen Kegel *B* aus, an dessen Spitze der cylindrische Cokesabzug *C* ansetzt. Das Innere des Schweelcylinders ist von einem System ringförmiger, gusseiserner Glocken *D* ausgefüllt, die, durch besondere Knaggen unter einander verbunden, jalousieartig über einander aufgebaut und durch Stege an der Tragstange *E* in der Vertikalachse des Cylinders befestigt sind. Sie haben einen solchen Durchmesser, dass zwischen ihrem

äusseren Rande und der Cylinderwandung der ca. 5 bis 9 cm breite ringförmige Schweelraum G frei bleibt. Nach unten reichen diese Glocken, sich verjüngend, bis in den Kegel B hinein, während sie oben durch den Glockenhut F abgeschlossen werden. Auf diesen letz-

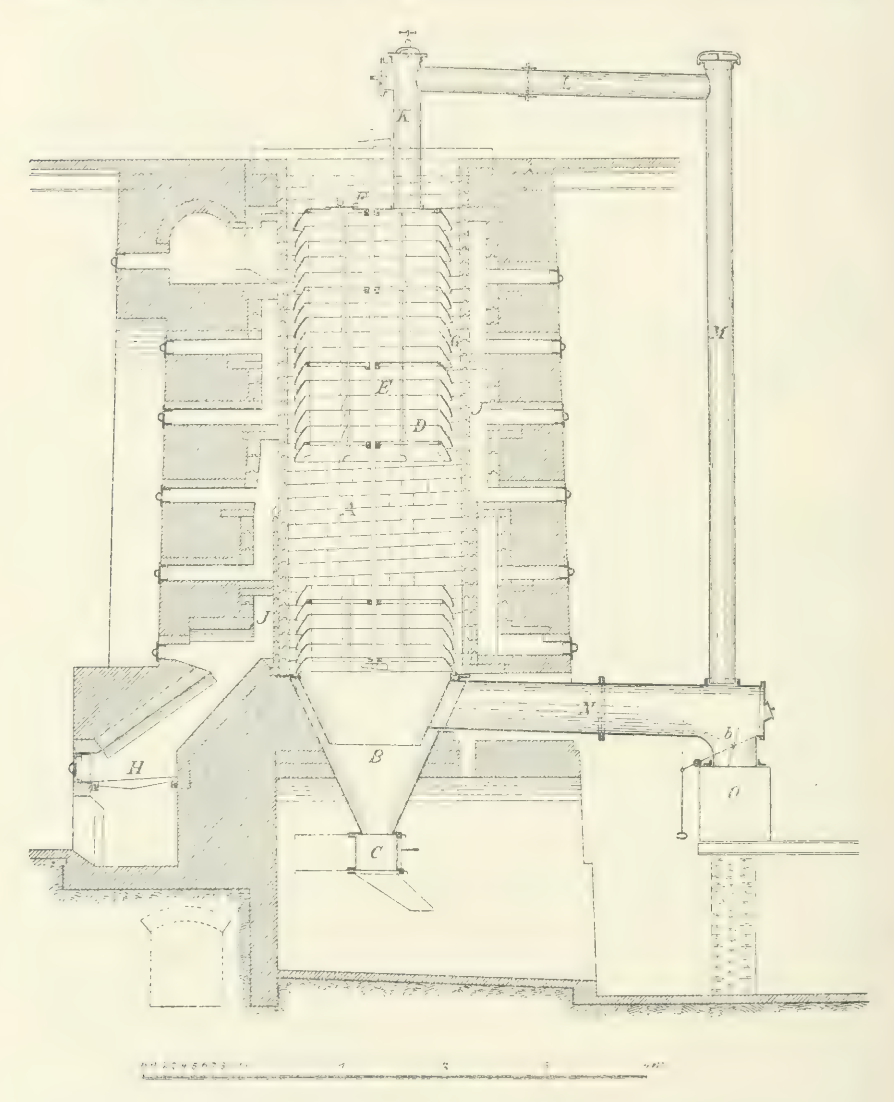


Fig. 78. Braunkohlenschweelcylinder der Zeitzer Eisengiesserei und Maschinenbau-A.-G.

teren wird die zerkleinerte Kohle geschüttet und gleitet dann im Schweelraume langsam abwärts, wobei sie von der Feuerluft erhitzt wird, die von der Feuerung H ausgeht und, durch die Züge J im umgebenden Mauerwerk spiralförmig aufsteigend, die äussere Cylinderwand umspült. Durch diese Anordnung wird erreicht, dass das oben eintretende Material, während es den Apparat nach abwärts passirt, in

der für die Destillation geeignetsten Weise einer allmälig steigenden Temperatur ausgesetzt wird. Man theilt den Schweelraum der Höhe nach in drei Theile: während die Kohle in der oberen Schweelzone nur Wasserdampf abgiebt, wird in der mittleren der Schweelprozess eingeleitet und in der unteren bei dunkler Rothgluth zu Ende geführt. Im Kegel *B* sollen die Cokes dann von allen flüchtigen Bestandtheilen befreit anlangen. Der Schweelprozess wird durch das, alle 40 bis 80 Minuten vorgenommene „Ziehen“ der Cokes regulirt, durch dessen Häufigkeit die nach der Natur der verwendeten Kohlen zu bemessende Schweeldauer bestimmt wird. Jeder Luftzutritt zum Innern des glühenden Cylinders ist aufs peinlichste zu vermeiden, weil dadurch Explosionen hervorgerufen und die glühenden Kohlen oben aus dem

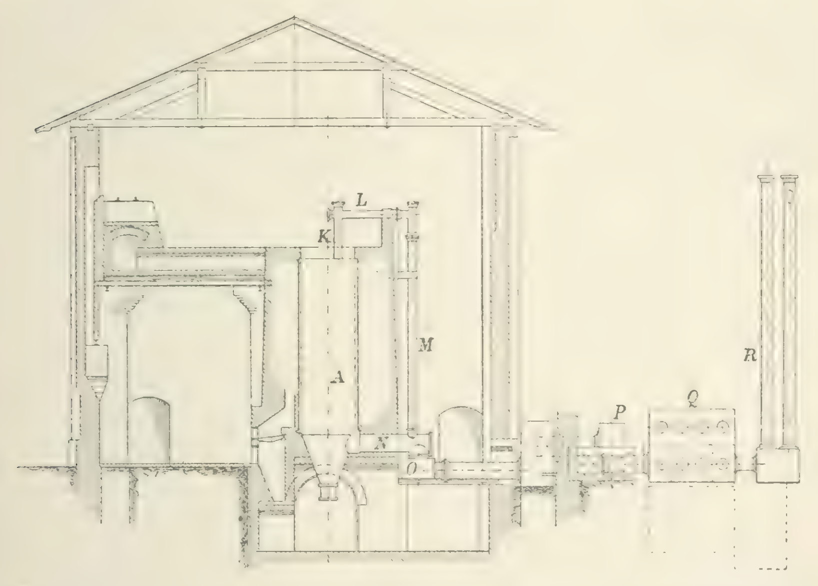


Fig. 79. **Braunkohlendestillationsanlage der Zeitzer Eisengiesserei und Maschinenbau-A.-G.**

Cylinder geschleudert werden würden. Daher sind Vorkehrungen angebracht, die dem Arbeiter ein gleichzeitiges Oeffnen der den Cokesabzug nach oben und unten abschliessenden beiden Schieber unmöglich machen. Um auch oben der atmosphärischen Luft den Zutritt zur glühenden Beschickung zu verwehren, schüttet man die Kohlen über den oberen Rand des gefüllten Cylinders noch zu einem ca. 0,22 bis 0,25 cbm haltenden Kegel auf, so dass auch nach Versetzungen im Innern das plötzlich nachsinkende Material die obere Oeffnung noch nicht freigiebt.

Die mit einer Temperatur von 150 bis 200° C. abdestillirenden Schweelprodukte treten in den Innenraum der Glocken und werden, die Wasserdämpfe und leichten Theergase oben durch die Rohre *K*, *L*, *M*, und die schweren Theergase unten durch Rohr *N*, vermittelst eines Exhaustors abgesogen und nach einer Theervorlage *O* geleitet, die je einer Batterie von sechs Schweelcylindern gemeinsam vorgelagert ist

und durch eine Drosselklappe *b* von jedem derselben abgesperrt werden kann. Hier setzen die Destillate den grössten Theil des mitgeführten Theers ab und gelangen durch den Exhaustor *P* zur Kondensationsanlage (Fig. 79), einem System theils liegender (*Q*), theils stehender (*R*) schmiedeeiserner Rohre, worin die Gase in vielen Windungen cirkuliren und durch Luftkühlung zur Abgabe aller verdichtbaren Bestandtheile veranlasst werden. Theerleitungen zweigen von verschiedenen Stellen der Kondensationsrohre ab und führen zu einem Theerbassin, in dem sich Theer und Theerwasser scheiden und letzteres nach dem Prinzip der Florentiner Flasche durch einen Schwanenhals beständig abgeleitet wird.

Die permanenten Gase gelangen entweder am Ende der Kondensation in die Luft, oder sie werden, wie es mehr und mehr geschieht, zur Verwendung bei der Heizung der Schweelcylinder aufgefangen.

Der zwischen Vorlage und Kondensation angebrachte Exhaustor ist unentbehrlich zur schnellsten Entfernung der Destillate aus dem Cylinder; sein Gang muss derart geregelt sein, dass die von ihm erzeugte Druckverminderung nicht so gross ist, um atmosphärische Luft eintreten zu lassen, was, wenn auch keine Explosion, so doch einen grossen Theerverlust durch Oxydation und Entstehung grosser Mengen von Kreosot und Brandharzen zur Folge haben würde.

Der Betrieb der Schweelcylinder ist ein ununterbrochener bis auf die zwei Mal im Jahre nothwendig werdende Reinigung der Glockenringe von dem anhaftenden und angebrannten Kohlenstaube und Cokes. Die Leistung eines Cylinders beträgt auf der Theerschweelerei Nachterstedt nach Schatz in 24 Stunden, unter Verbrauch von 35 bis 40 hl Schweelkohle und 16 bis 18 hl Feuerkohle, 160 bis 180 kg Theer, neben 900 bis 1000 kg Cokes und auf 100 kg Schweelkohle: 6 bis 8 kg Theer, 32 bis 36 kg Cokes, 46 bis 50 kg Theerwasser und 10 bis 12 kg Schweelgase. Durch Mitverwendung der Schweelgase zur Beheizung der Cylinder kann man nach Thede (Ch. Z. **1892**. 1151) den Verbrauch an Feuerkohle auf ein Drittel herabsetzen und ein um 14,8% vergrössertes Quantum an Schweelkohle zur Verarbeitung bringen.

Eine Vermehrung der Theerausbeute um reichlich 10% ist auch, wie derselbe berichtet, durch Schliephake's Spiraleinmauerung der Schweelcylinder zu erreichen.

Der Theer, wie er bei diesem Prozesse entsteht, bildet eine gelblich-braune bis schwarze Masse mit eigenartigem Geruch und meist alkalischer Reaktion[1], die bei gewöhnlicher Temperatur butterartig fest ist und bei 15 bis 30° C. zu einer braunen, grün fluorescirenden Flüssigkeit schmilzt. Sein spez. Gew. liegt zwischen 0,820 und 0,935, bei guten Theeren beträgt er etwa 0,840 bei 35° C.; je geringer die angewandten Kohlen waren, um so schwerer pflegt der Theer zu sein, um so höhere Temperatur die Rektifikation zu erfordern und um so grösser pflegen auch der Gehalt an Kreosot und Brandharz sowie die durch Gasabspaltung bei der Destillation eintretenden Verluste an Oel und Paraffin zu sein. Man rechnet je nach der Güte des Theeres, abgesehen von den aus dem Kreosot und Brandharz darstellbaren Nebenprodukten, auf eine Ausbeute von 66 bis 73% verwerthbarer Theererzeugnisse, wovon 10 bis 18% auf das Paraffin entfallen.

Chemisch besteht der Theer in überwiegender Menge aus den flüssigen und festen Paraffinkohlenwasserstoffen der Reihen C_nH_{2n+2} und C_nH_{2n}. Aus einer Probe von festem Braunkohlentheerparaffin isolirte F. Krafft (B. **21**. 2256)

---

[1]) Dieselbe rührt nach Thede (Pharm. Ctrbl. **1891**. 233) von den in dem beigemengten Wasser enthaltenen Verbindungen: Ammoniak, Aethylamin, Formaldehyd, Essigsäure etc. her.

die sämmtlichen Glieder der Reihe $C_{17}H_{36}$ bis $C_{23}H_{48}$. Ausserdem sind in kleinen Mengen bisher nachgewiesen worden:

aromatische Kohlenwasserstoffe[1]): Benzol[10]), Toluol, o-, m- und p-Xylol, Mesitylen, ps-Cumol, Naphtalin, Chrysen[2]), Picen[3]);

Naphtene[9]);

Phenole: Phenol[4])[5]), o, m- und p-Kresol[5]), Guajacol, Kreosol[6]);

Basen: Ammoniak, Pyridin[4]), α- und β-Picolin[7]), Lutidin[7]), Collidin[7]), Parvolin, Chinolin[8]).

Dazu kommen noch sauere Körper, Harze, schwefelhaltige Verbindungen, insbesondere Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff[10]), Thiophene[9]), Mercaptane und Homologe des Acetons[9]).

Zur Untersuchung des Theeres unterwirft man 200 g desselben der Destillation in einer Glasretorte und wechselt die Vorlage, sobald ein Tropfen des Destillats auf Eis erstarrt. Was bis dahin übergeht, ist Rohöl neben ein wenig Wasser; danach wird destillirt, bis braungelbe, qualmige Dämpfe auftreten, und diese zweite Fraktion als Rohparaffin gewogen. Bei gutem Theer sollen Rohöl und Rohparaffin zusammen etwa 95 % betragen. Der Retortenrückstand ist Cokes und schmierige Masse, von denen nach Engler bei Theer aus stehenden Retorten höchstens 0,5 bis 2,0 %, bei solchem aus liegenden 1,5 bis 4 % bleiben sollen. Die Differenz zu 100 sind Gas und Verlust.

Die Zusammensetzung der auftretenden Schweelgase ist ausserordentlich wechselnd, je nachdem an Bitumen reichere oder ärmere, feuchtere oder trockenere Kohle verwandt und bei höherer oder geringerer Temperatur abgeschweelt wurde. Thede (Ch. Z. 1892. 1151) theilt folgende Zahlen für die von ihm untersuchten Schweelgase mit:

	I	II
Kohlensäure	17,0 %	16,5 %
Schwere Kohlenwasserstoffe	1,4	1,8
Kohlenoxyd	8,1	13,2
Sumpfgas	16,5	19,1
Wasserstoff	24,3	18,1
Stickstoff	28,5	31,3
Schwefelwasserstoff	1,1	—
Sauerstoff	3,1	—

Schliephake (Jahresber. d. Techn. Vereins d. sächs.-thüring. Mineralöl-Ind. f. 1892, ang. Ch. 1893. 107) fand in drei Proben:

	I	II	III
Sumpfgas	25,9 %	48,6 %	56,00 %
Stickstoff	33,0	14,0	6,47
Brennbare Gase	47,5	68,5	75,91

Behufs weiterer Verarbeitung wird der Theer durch geschlossene Dampfschlangen in der „Theerschmelze" auf ca. 30 ° C. angewärmt, dadurch in der erforderlichen Weise entwässert und dann der Verarbeitung durch Destillation unterzogen.

Die Ausführung der Theerdestillation geschieht nach drei Methoden:

1. Destillation des Theers, Reinigung der gewonnenen Paraffinmasse mit Lauge und Säure oder nur durch Säure und nochmalige Destillation derselben.

2. Behandlung des Theers mit Säure, Waschen mit Wasser und Rektifikation über Kalkhydrat.

---

[1]) Heusler, B. 25. 1665. — [2]) Adler, B. 12. 1889. — [3]) Burg, B. 13. 1834; v. Boyen, Ch. Z. 1889. 29, 64, 93. — [4]) Rosenthal, Jahresber. d. Techn. Vereins d. sächsisch-thüringischen Mineralöl-Ind. f. 1890/91, ang. Ch. 1892. 402. — [5]) v. Boyen, ang. Ch. 1892. 675. — [6]) Ch. Z. 1892. 1151. — [7]) Krey, B. 28. 106. — [8]) Döbner, ebenda. — [9]) Heusler, B. 28. 488. — [10]) Rosenthal, ang. Ch. 1893. 108/109; Krey, ebenda.

3. Einmalige Destillation des Theers über ¼ % Kalkhydrat, Behandlung des als Paraffinmasse übergehenden Destillatantheils mit Säure.

Die erste Methode ist besonders in Fabriken angebracht, die schwere Theere zu verarbeiten haben, deren grosser Gehalt an Kreosot und Brandharz sich so erfahrungsgemäss am besten beseitigen lässt. Die zweite ermöglicht grösseres Paraffinausbringen unter geringerem Aufwande an Material und Arbeitslohn, ist aber nur auf leichtere und reinere Theere anwendbar. Die dritte, ausschliesslich auf den Fabriken der Riebeckschen Montanwerke zu Webau, Reussen und Oberröblingen am See befolgte Methode, bei der die Paraffinmassen unmittelbar aus der Mischerei zur Krystallisation gebracht werden und daher die angewandten Chemikalien sowie die daraus entstandenen Produkte nicht so vollständig, wie durch nachfolgende Destillation entfernt werden

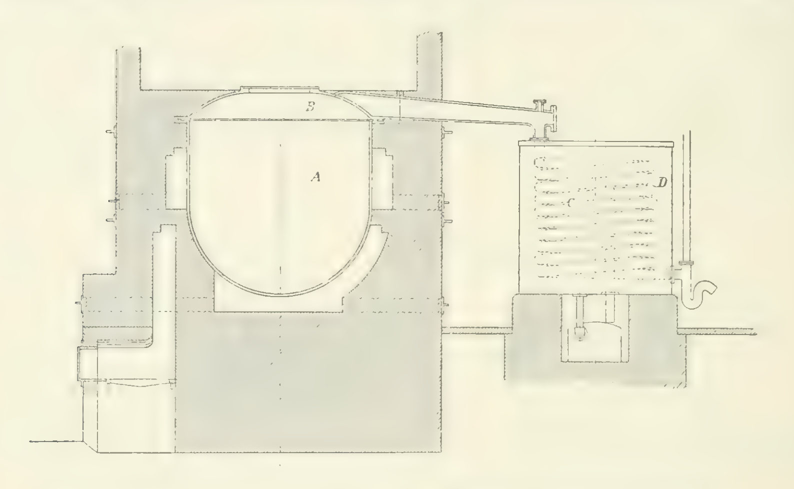


Fig. 80. Braunkohlentheer-Destillirblase von Hoddick & Röthe in Weissenfels.

können, ergiebt meistens schwerer krystallisirende und schwieriger zu reinigende Paraffine.

Man destillirt über freiem Feuer aus gusseisernen Blasen *A* (Fig. 80 u. 81), von 2000 bis 3000 kg Inhalt, aus denen die Dämpfe durch niedrige Helme *B* in Kühlschlangen *C* aus Blei oder Gusseisen geleitet werden, welche sich in besonderen Kühlfässern *D* befinden. Die Temperatur des Kühlwassers ist sorgsam zu regeln, damit keine Paraffinverstopfungen eintreten. Das Destillat wird in zwei Parthien aufgefangen, als „Rohöl", das auf leichte Oele verarbeitet wird, und, sobald das Destillat bei einer bestimmten Temperatur erstarrt, als „Paraffinmasse", die besonders in Paraffin und schwere Oele zerlegt wird. Es wird durchgängig zur Trockne destillirt und resultiren, je nach der Beschaffenheit des Rohmaterials, 25 bis 50 % Rohöl und 40 bis 65 % Paraffinmasse. Die letzten, an Zersetzungsprodukten reichen Destillate werden gewöhnlich der nächsten Theerdestillation wieder zugegeben. Daneben entstehen bis zu 9 % der verarbeiteten Masse an Theercokes, die unter den Blasen und Kesseln verfeuert werden, und permanente Gase, die wegen ihrer ausgezeichneten Leuchtkraft vielfach

zur Beleuchtung der Fabrikräume dienen. In manchen Fabriken wird die Destillation unter Zuführung von Wasserdampf über den Flüssigkeitsspiegel ausgeführt, neuerdings verbreitet sich die in der Fabrik Webau bereits seit 1884 übliche Destillation unter Luftverdünnung mehr und mehr.

Das Wesentliche dieser Vakuumdestillation ist die Vermeidung sekundärer Zersetzungen durch Reduktion der erforderlichen Destillationstemperatur. Dadurch wird die Cokesausscheidung verringert und die Entstehung flüssiger Blasenrückstände, die sich bequem abziehen lassen, veranlasst. In Folge dessen können die Blasen rasch entleert und sofort wieder gefüllt, also 2 bis 3 Chargen in derselben Zeit gemacht werden, die sonst eine erfordert. Man destillirt bis auf 10 bis 20 % ab und drückt den Rest in besondere Residuumblasen, deren je eine bei der Theerdestillation für 3, bei der Oeldestillation für 6 Destillirblasen genügt. Vor jeder Blase befinden sich an der Kühlschlange zwei Vorlagen, die abwechselnd zur Aufnahme der verschie-

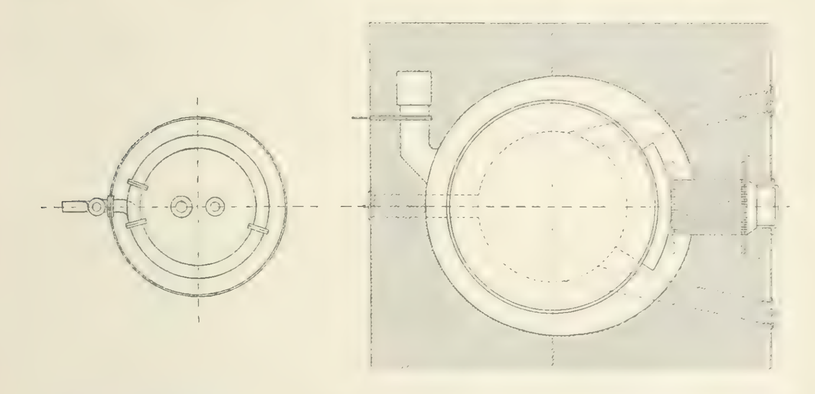


Fig. 81. Braunkohlentheer-Destillirblase von Hoddick & Röthe in Weissenfels, Grundriss.

denen Destillate mit einem Körting'schen Luftsauger evakuirt werden. Ausser der Beschleunigung der Operation hat die Vakuumdestillation noch den Vortheil, eine schärfere Trennung der Bestandtheile zu erzielen, da sie die Einwirkung der Tensionen und der Dampfdichten der Kohlenwasserstoffe (jene sinken, diese steigen mit je einer CH_2-Gruppe mehr) auf die Zusammensetzung der Destillate ausgleicht. Auch die, die Arbeiter — namentlich durch Augenentzündungen — belästigenden Destillationsgase und -dämpfe sind durch die Anwendung geschlossener Apparate am Eintritt in die Fabrikräume gehindert.

Die Rückstandsblasen, die aus den erwähnten Rückstandskesseln gefüllt werden, destillirt man über Kalk zur Trockne. Die Blasen zur Destillation der leichten Oele sind zur schärferen Trennung der Destillate mit (2 m hohen) Kolonnen, ähnlich den in der Spiritusdestillation gebräuchlichen, versehen. Die leichten Oele werden über Aetznatron destillirt.

Zur Zerstörung der riechenden und färbenden Theile und zur Entfernung der basischen Körper und Brandharze unterwirft man (bei Methode 2) die rohen Theere oder (bei Methode 2 und 3) die Rohöle

und Paraffinmassen je für sich in der Mischerei der Einwirkung von Schwefelsäure und Natronlauge. Die Produkte werden in besondere cylindrische Mischgefässe gedrückt, die entweder aus Bleiplatten hergestellt oder mit starkem Walzblei ausgelegt sind und 3000 bis 18000 kg zu fassen vermögen. Nach Zusatz von 2 bis 5 % Schwefelsäure von 66° Bé. wird durch Druckluft, die im kegelförmigen Boden des Gefässes eintritt, innig gemischt und so eine Vereinigung der Säure mit den basischen Verbindungen und den Brandharzen erzielt. Nach Beendigung dieser Einwirkung, die nicht zu lange andauern darf, weil sonst durch Verbindung der Schwefelsäure mit den Kohlenwasserstoffen Verluste entstehen würden, wird die saure Flüssigkeit am Boden abgelassen, mit Wasser, auch mit Unterstützung von Pressluft, gründlich ausgewaschen und nun mit Natronlauge zur Entfernung der Säure und des Kreosots, der phenolartigen Bestandtheile in gleicher Weise behandelt. Da der Kreosotgehalt von der Natur der Rohkohle, der Beschaffenheit des Schweelapparats und der darin herrschenden Temperatur abhängt, ist die Menge der erforderlichen Lauge sehr verschieden. Man pflegt zuerst nur wenig davon zuzusetzen, um so ein brauchbares Kreosotnatron zu erhalten, und nach dessen Entfernung ein zweites Mal mit überschüssiger Lauge zu mischen, wobei der Ueberschuss derselben sich gut gegen den Theer und das in der Mitte befindliche Kreosotnatron absetzt und zu einer neuen Operation dienen kann.

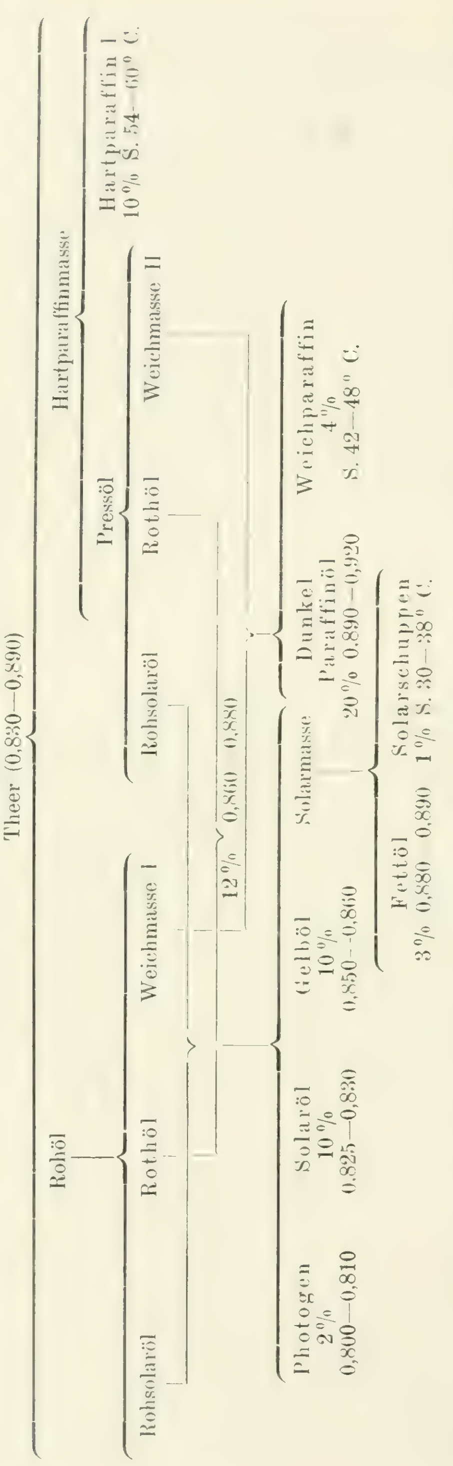
Krystallisation. Aus den bei der ersten Destillation fallenden rohen Paraffinmassen scheidet sich bei niedriger Temperatur das Paraffin krystallinisch aus; erst die hochschmelzenden harten Antheile, bei stärkerer Kälte auch die niedriger schmelzenden weichen Paraffine. Die letzteren aber gehen, wenn nicht rechtzeitig aus der Mutterlauge entfernt, leicht wieder in Lösung. Zur Krystallisation bringt man die noch warme Paraffinmasse in stehende cylindrische Gefässe von 50 bis 200 kg Inhalt oder in rechteckige Kapseln, die bis zu 25 kg fassen und in grösseren Bassins durch Wasser oder — bei Anwendung von Eismaschinen — durch Chlormagnesium- resp. Chlorcalciumlauge gekühlt werden. Die Verwendung von Kältemaschinen gestattet hiebei einen von der Jahreszeit unabhängigen Betrieb bei gleichmässiger Gewinnung mittelweicher Paraffine; im anderen Falle erzielt man im Sommer meist harte Paraffinmassen, deren Mutterlaugen bis zum Winter aufbewahrt werden müssen, um dann weichere Massen abzuscheiden.

In der Presserei wird die erste Trennung der ausgeschiedenen Paraffinkrystalle von den Oelen durch Filterpressen bewirkt. Die dabei resultirenden „Paraffinschuppen“ enthalten noch 25 % Oele, die dann von hydraulischen, mit einem Drucke von 50 bis 150 Atm. wirkenkenden Pressen entfernt werden. Diese ablaufenden „Pressöle“ gehen wieder zur Mischerei und Destillation, wo sie ähnlich dem Theer verarbeitet werden; sie geben Solaröl und Paraffinöl nebst Paraffinmasse II, die wegen des geringen Paraffingehalts in grösseren Gefässen von 2000 bis 5000 kg Inhalt zur Krystallisation gebracht und von den Oelen durch Ablaufenlassen oder durch Filterpressen getrennt wird. Der Schmelzpunkt der hier gewonnenen Paraffine liegt natürlich niedriger.

als bei denen der ersten Aufarbeitung und schwankt je nach der Temperatur, bei der die Massen verarbeitet werden. In analoger Weise erhält man durch Destillation und Krystallisation noch ein oder mehrere Mal solche Paraffinmassen mit im Allgemeinen sinkenden Schmelzpunkten. Diese rohen Paraffine sind durch die eingeschlossenen Oele und einen durch das Vorhandensein von Picen bedingten Farbstoff (vergl. E. v. Boyen, Ch. Z. **1889.** 29, 64, 93) gelb gefärbt und nicht direkt zu verwerthen. Daher werden die aus der hydraulischen Presse kommenden „Presskuchen" wiederholt mit 10 bis 15 % Benzin zusammengeschmolzen und bei 80 bis 200 Atm.-Druck hydraulisch gepresst, der Ablauf der ersten Pressung in der Mischerei und Krystallisation aufgearbeitet, der von den folgenden Pressungen zur ersten Pressung einer neuen Portion benutzt. Zur Entfernung des Benzingeruchs wird das Paraffin in cylindrischen Eisengefässen mit Dampf von möglichst hoher Spannung abgeblasen und noch flüssig mit Entfärbungspulver vermischt. Als solches dient Thierkohle oder die Rückstände von der Blutlaugensalzfabrikation, in Mengen von 0,5 % für gut gepresstes, von 2 bis 3 % für anderes Paraffin. Neuerdings wird auch fein vertheilter Thon angewandt, der vorher bei 300 bis 400° C. getrocknet worden und manche Vorzüge hat (Vehrigs, D. **270.** 182). Das noch flüssige Paraffin wird durch Papierfiltration vom Entfärbungspulver getrennt, in tafelartige Formen gegossen und ist so für die Versendung fertig.

Oeldestillation. Die Rohöle von der Theerdestillation sowie die Ablauföle von der Paraffinpresserei werden wie beschrieben in der Mischerei mit Säure und Lauge behandelt, um völlig von Kreosotkörpern und Brandharzen befreit zu werden, und dann ein oder mehrere Male über Natronhydrat destillirt, wobei Benzin, Solaröl und Paraffinöle nebst Paraffinmassen zweiter, dritter etc. Produktion fallen.

Ein besonderes Verfahren der Destillation ist von Krey (D. R. P. 37728, Jahresbericht des Technikervereins der sächs.-thüring. Mineralöl-Ind. f. **1887.** 17. D. **264.** 336; **268.** 88) auf der Fabrik Webau eingeführt worden. Dasselbe hat zum Zwecke, die schweren Oele, von 0,900 und höherem spez. Gew., welche in Folge der Verarbeitung geringerer Kohlensorten heute gegen früher vorherrschen und nicht immer der Produktionsmenge entsprechend Absatz finden, in leichtere umzuwandeln. Das wird dadurch erreicht, dass die Destillation unter erhöhtem Drucke vor sich geht, wodurch eine höhere Temperatur und in Verbindung damit eine stärkere Zersetzung der Oele unter Bildung leichterer Produkte erzielt wird. Krey verwendet hiefür eine Blase, die mehr cylindrisch gebaut und etwas kleiner als die gewöhnliche ist, aber bei einer Temperatur des Inhalts von 400 bis 450° C. (Rothgluth) einem Druck von 10 Atm. Widerstand leisten kann, nebst Kühlschlange und Vorlage. Zwischen Kühlschlange und Blase befindet sich ein Ventil, durch dessen grössere oder geringere Oeffnung der Druck im Apparat bedingt wird. Dieser ist ausserdem mit Manometer, Füllstutzen und Sicherheitsventil montirt und zwischen Kühlschlange und Vorlage ist ein Messapparat eingeschaltet, der dauernd das spez. Gew. der Destillate zu kontroliren gestattet. Die Destillation wird bei geschlossenem Ventil eingeleitet.



dann, sobald der gewünschte Druck von 2 bis 6 Atm. je nach der Natur der Oele erreicht ist, durch theilweises Oeffnen desselben und durch die Feuerung so geregelt, dass der Druck stets derselbe bleibt. Da hiedurch auch das spez. Gew. des Destillats konstant erhalten wird, hat man die Erzeugung von Oelen beliebigen spez. Gew. zwischen 0,800 und 0,830 ganz in der Hand. Es ist für diesen Prozess charakteristisch, dass das Produkt der Zersetzung qualitativ konstant bleibt und sowohl die Dauer der Destillation, als auch der Umstand, ob man 30 oder 60% Destillat abzieht, auf die Beschaffenheit desselben ohne Einfluss bleibt. Ueber 60% sind nicht zu erhalten, weil nach deren Abgabe der Rückstand in der Blase sich zu Cokes und Gasen zu zersetzen beginnt. Derselbe ist nach Abdestillation von 30% nur dickflüssig, bei Entnahme von 60% Destillat bildet er ein dickes goudronartiges Oel, das bei weiterer Erhitzung der Zersetzung anheimfällt. Auf den Riebeck'schen Werken wird in diesem Apparate ein Paraffinöl von 0,900 in 60% Oel von 0,830 und 30% Rückstand zerlegt, während 10% in Gestalt von Gas und Cokes verloren gehen.

Die dabei gewonnenen Oele haben sich als vorzüglich brauchbare Gasöle bewährt. (Vergl. Scheithauer im Jahresber. des Technikervereins der sächs.-thüring. Mineralöl-Ind. für 1888, im Auszuge F. J. **1890.** 66.)

Zum Schlusse geben wir nebenstehend einen Stamm-

baum (nach gütiger Privatmittheilung von Herrn Direktor Dr. Rosenthal-Teuchern) der hauptsächlichsten Zwischen- und Endprodukte der Theerdestillation nebst den durchschnittlichen Ausbeutezahlen.

Verwandt werden davon die leichten Benzine und Photogene in der Paraffinreinigung, zur Leuchtgaskarburirung und als Fleckwasser, die Solaröle zur Beleuchtung, Gelböl zur Fettextraktion und als Putzöl, die hellen bis rothen Paraffinöle von 0,860 bis 0,880 für diverse Zwecke, auch zur Vergasung, Fettöle und dunkle Paraffinöle von 0,880 bis 0,925 zur Fabrikation von Oelgas und Wagenfett, und die Fettöle, gelben und gelbrothen Paraffinöle von 0,880 bis 0,900 für bessere Schmiermittel. Vom Paraffin dienen die härteren Sorten ausschliesslich der Kerzenfabrikation, während die weicheren als Zusatz für Wachs- und Stearinkerzen, zur Verwendung als Appretirmittel, zur Verhütung des Schäumens schleimiger Rübensäfte in den Zuckerfabriken, zum Isoliren elektrischer Leitungen, neuerdings für Kühlbäder in der Hartglasfabrikation und für vielerlei andere Zwecke Verwendung finden.

Gewinnung der Nebenprodukte. Das in der Mischerei abfallende Kreosotnatron ist nahezu unverbrennlich und wird vielfach direkt zur Imprägnirung von Grubenhölzern verwerthet. Das durch Schwefelsäure oder Kohlensäure daraus abgeschiedene Kreosotöl wird entweder unter den Gasretorten etc. mit verbrannt oder zur Imprägnirung von Telegraphenstangen, Eisenbahnschwellen oder anderen Nutzhölzern verwandt, bei denen Feuersgefahr nicht in Betracht kommt. Die Säureharze werden durch Auswaschen mit Wasser von der anhängenden Säure befreit und mit wechselnden Mengen Kreosotöl destillirt. Je nach den Mengenverhältnissen beider Bestandtheile sowie der Destillationsdauer fällt Goudron oder Asphalt, die für Dachpappenfabrikation, zur Isolirung von Bauten oder in der Ultramarinfabrikation Verwendung finden. — Ausserdem dienen die in den Schweelcylindern zurückbleibenden Grudecokes als ein vielbenutztes Heizmaterial.

Wirthschaftliches. Im Jahre 1892/93 wurden in Preussen betrieben 48 Theerschweelereien mit 1297 Schweelöfen und 1067 Arbeitern. Dieselben verarbeiteten 20 521 453 hl Schweel- und Feuerkohlen und gewannen 1 195 892 Ctr. Braunkohlentheer nebst 5 651 566 Ctr. Grudecokes, im Werthe von 4 345 422 resp. 1 643 748 M. Ein Schweelofen verarbeitete 14 500 hl Kohlen und lieferte 900 Ctr. Theer neben 4400 Ctr. Cokes.

Aus je 1000 hl Kohlen gewann man 60 Ctr. Theer und 250 Ctr. Cokes. Der Verkaufswerth betrug auf je 1000 Ctr.

Theer	400 M.
Cokes	280
von 1000 hl Kohlen .	290

An Arbeitslöhnen wurden verausgabt 969 868 M.

Die Aufarbeitung des gewonnenen Braunkohlentheers besorgten 14 Fabriken mit 1330 Arbeitern. Dieselben gewannen unter Verbrauch von 3 055 001 hl Kohlen daraus:

159 250	Ctr. Hart- und Weichparaffin,
102 306	„ Solaröl und
633 691	„ diverse Paraffinöle.

Der Werth dieser Produktion betrug 11 098 496 M. Dabei wurde der Theer zu 8 bis 9 M. pro Ctr. verwerthet; dazu kommen noch Abfall- und Nebenprodukte

wie Asphalt, Goudron, Kreosotöl, Blasencokes, sowie die unter Mitverwendung von Kaufparaffinen hergestellten Kerzen.

Die von diesen Produkten erzielten Preise betrugen im Jahre 1893 pro 100 kg für:

Paraffin	69,52 M.
Kerzen	79,24
Solaröl	10,01
Gelbes Paraffinöl .	12,68
Dunkles Paraffinöl	10,37

Literatur. L. Grotowsky, Der derzeitige Stand der Paraffin- und Mineralölgewinnung in der Provinz Sachsen. Z. B. H. S. **24**. 351. — Schatz, Die Theerschweelerei Nachterstedt. Z. Ing. **1887**. 399. — Vollert, Der Braunkohlenbergbau im Oberbergamtsbezirk Halle und in den angrenzenden Staaten (Halle 1889). — Thede, Ueber Braunkohlenindustrie. Z. Ing. **1890**. 1216. — — Krey, Die Mineralöl- und Paraffinfabriken der Riebeck'schen Montanwerke. Festschrift zum Halle'schen Bergmannstage 1889; im Auszuge: D. **277**. 426, 460. — W. Scheithauer, Die Fabrikation der Mineralöle etc. (Braunschweig 1895). — M. Fiebelkorn, Einige wichtige Erfindungen in der Braunkohlenindustrie. Ch. J. **1895**. 341. — S. Aisinmann, Taschenbuch der Mineralöl-Industrie (Berlin 1896). — R. Wischin, Vademecum des Mineralöl-Chemikers (Braunschweig 1896).

Schieferöl.

Geschichtliches. Im Jahre 1848 machte Lyon Playfair seinen Freund James Young auf eine in Derbyshire aus der Erde kommende Oelquelle aufmerksam; dieser erkannte sofort die Wichtigkeit der Sache und verband sich mit seinem Freunde Meldrum zur Verwerthung des Oeles, die auch ganz gut gelang, aber nach kurzer Zeit aufhören musste, weil die Quelle sehr bald versiegte und andere in der Umgebung nicht zu entdecken waren. Daraufhin versuchte Young die künstliche Darstellung des Oeles durch Destillation der Cannelkohle, wie es scheint auch mit Erfolg, da er 1820 ein Patent auf „die Darstellung von Paraffin und paraffinhaltigem Oel aus bituminösem Schiefer" nahm. Von grösster Wichtigkeit in der Entwickelungsgeschichte dieser Industrie aber ist der Umstand, dass Young und Meldrum damals von irgend Jemand auf die schottische Boghead- oder Torbanehillkohle hingewiesen wurden und es sich herausstellte, dass dieses Material bei der Destillation weitaus mehr Oel giebt, als irgend eine Art von Cannelkohle. Dadurch wurden Young und Meldrum veranlasst, im Verein mit E. W. Binney die jetzt weltberühmte Fabrik in Bathgate zu begründen, die sich in einer alle Erwartungen übertreffenden Weise rentirte und so schon vor Ablauf von Young's Patent eine Anzahl von Konkurrenzanstalten ins Leben rief. Young selbst, von dem sich seine zwei Partner 1864 getrennt hatten, legte, neben seinem Bathgater, 1866 ein noch viel grossartigeres Werk in Addiwell an, das in der That jetzt den Schwerpunkt der Etablissements der Young-Company bildet. Schon um 1864 war der Vorrath an Bogheadkohle zu Ende gegangen, aber man hatte in dem in Schottland massenhaft vorkommenden bituminösen Schiefer (shale) ein genügendes, wenn auch weniger reiches Ersatzmaterial gefunden. Eine ernste Gefahr entstand dieser Industrie durch die wachsende Einfuhr des amerikanischen Petroleums und als ums Ende der sechziger Jahre der Preis des raffinirten Petroleums auf einen fast nur noch nominellen Werth gesunken war, gingen viele der Schieferölfabriken zu Grunde, die Industrie selbst blieb jedoch durch die Arbeitskraft und das Genie einiger ihrer Ingenieure und Chemiker erhalten, die den Prozess einer gründlichen Experimentalkritik unterwarfen und ganz neu gestalteten. Da das bisherige Hauptprodukt, Brennöl, sich nicht mehr bezahlt machte, wurde es Nebenprodukt und an seiner Stelle die Ausbeute an festem Paraffin in die Höhe getrieben; das früher fortgegossene Theerwasser sammelte man und verarbeitete es auf Ammoniak; aus den früher nicht geschätzten hochsiedenden Fraktionen stellte man Schmieröle dar und machte den Benutzern von Maschinen deren Werth für sie klar; die Produktionskosten reduzirte man auf ein Minimum. Besondere Verdienste erwarb sich dabei Norman Henderson, der geniale Leiter der Broxburn-Werke; derselbe hatte die glückliche Idee, die Cokes der Schiefer und besonders die bei der Reinigung abfallenden theerigen Schmieren als Brennmaterial auszunutzen; auch konstruirte er einen automatisch wirkenden Apparat für die fraktionirte Destillation der Oele.

In Frankreich, wo die Hauptlagerstätten von bituminösen Schiefern im Becken von Autin, sowie bei Buxières-les-Mines, daneben kleinere Ausbeutungsplätze in den Departements Var, Puy-de-Dôme und Basses Alpes sich befinden, entstand die Industrie der Schieferöle schon kurz nach Reichenbach's grundlegenden Versuchen von 1830. Im Jahre 1837 arbeitete Selligue ein Verfahren zur Destillation der Schiefer und Reinigung der erhaltenen Oele aus, das seitdem im wesentlichen beibehalten worden ist. Bis 1843 bestand im Becken von Autun nur eine Fabrik in Igornay, ein regelmässiger Betrieb ist bei Autun erst seit 1862, in Buxières-les-Mines seit 1858 im Gange. Die bei der Destillation der Schiefer erhaltenen Rohöle gingen anfänglich nach Paris, Lyon, Strassburg und Dijon, wo man sie in besonderen Apparaten auf Leuchtgas verarbeitete; seit Einführung des Steinkohlengases richtet die Fabrikation ihr Hauptaugenmerk auf die Erzielung von Lampenölen (Photogen). Die im Anfange der sechziger Jahre blühende Industrie — 1864 gewann man aus 128 550 t Schiefer 4750 t Rohöle — erlitt ebenfalls durch die Einführung des amerikanischen Petroleums

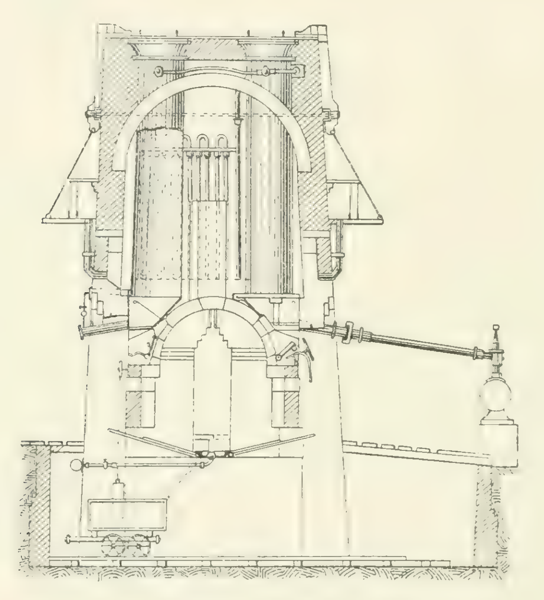


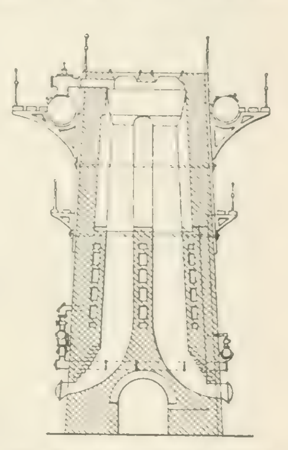
Fig. 82. Henderson's Schieferdestillationsapparat.

einen schweren Stoss und ist seitdem nur durch Zollbegünstigungen gehoben und aufrecht erhalten worden.

Wir unterziehen nur die Arbeitsweise der wesentlich wichtigeren schottischen Arbeitsstätten einer eingehenderen Betrachtung.

Die schottischen Werke liegen in den Grafschaften Mid-Lothian und West-Lothian, westlich von Edinburg, in der Nähe des Firth of Forth. Der daselbst verarbeitete Schiefer wird theils durch Tagebau und theils, aus den tieferen Schichten, durch Minenbetrieb ähnlich den Steinkohlen gefördert. Derselbe enthält nach Steuart 20 % Kohlenstoff, 3 % Wasserstoff, 0,7 % Stickstoff und 1,5 % Schwefel. Von dieser organischen Substanz, die ohne Zweifel pflanzlichen oder thierischen Ursprungs ist, lässt sich durch Extraktionsmittel, wie Schiefernaphta oder Aether, nichts ausziehen, so dass man auch hier zu der Annahme gelangt, dass die aus dem Schiefer darstellbaren Produkte erst der destruktiven Destillation ihre Entstehung verdanken.

Der geförderte Schiefer wird durch Brechwerke mit gezahnten eisernen Walzen in faustgrosse Stücke gebrochen, fällt dann in Tröge und wird in diesen durch ein endloses Seil zum oberen Theil der Retorten befördert und dort direkt eingekippt. Fig. 82 stellt die Henderson-Retorte dar, die aus Gusseisen von 1 1/4″ Stärke besteht und vertikal eine Länge von 15′ bei einem ovalen Querschnitt von 2,5 : 1′ besitzt. Je vier solcher Retorten stehen in einem Ofen mit gemeinschaftlicher Feuerung. Die Beschickung von 18 cwt.[1]) wird in 16 Stunden abgetrieben, so dass alle 4 Stunden eine der Retorten zur Entleerung kommt. Die Destillationsprodukte werden am Boden der Retorte durch Aspiratoren abgezogen, zugleich passirt ein Strom Wasserdampf, der in Röhren, welche den Ofen durchziehen, überhitzt wurde, die Retorten, um die richtige Temperatur durch die ganze Masse des Schiefers zu erhalten und die Destillate rasch weiterer Zersetzung zu entziehen. Dieselben passiren Kondensatoren, eine Reihe vertikaler eiserner Röhren, worin durch Luftkühlung das Rohöl und das Ammoniakwasser verdichtet werden. Im „Separator" werden die Destillate nach dem spez. Gew. geschieden und dann in Reservoirs geleitet. Die Gase gehen von der Kondensation durch hohe Thürme, in denen sie an entgegen rieselndes Wasser ihre letzten Spuren von Ammoniak abgeben und werden dann zur Heizung der Retorten verwandt. Die abgeschweelten Schiefer, die noch bis zu 12 % brennbarer Substanzen enthalten, werden unter den Retorten verfeuert, so dass Kohlen nur zum Anheizen nach einem Stillstande erforderlich sind.


Fig. 83. Young-Beilby-Retorte.

Diese Retorte giebt bei niedriger Destillationstemperatur, einer bei Tage gar nicht, im Dunkeln kaum sichtbaren Rothgluth,

an flüchtigen Bestandtheilen:

Rohöl	12 %	
Ammoniakwasser	8	
Permanente Gase	4	
	24 %	= 24 %

an nichtflüchtigen (im abgetriebenen Schiefer):

Brennbare Stoffe	9 %	
Asche	67	
	76 %	= 76 %
		100 %

Nach Steuart beträgt die Temperatur in den Retorten 900 bis über 1000 ° F., die des eintretenden Dampfes 630 ° F., der Schiefer in der Retorte zeigte 1 1/2′ von der Spitze entfernt 3 Stunden nach der

[1]) 1 cwt. = 112 Avoirdupois-Pound zu 453,59 g.

Beschickung 630° F., 16 Stunden nach der Beschickung 730° F.; die Destillationsprodukte waren am Austrittsrohr 500 bis 600° F. heiss.

Eine andere, sehr gebräuchliche Form der Retorte, von Young und Beilby konstruirt, zeigt Fig. 83. Dieselbe gestattet die Erzeugung einer wesentlich höheren Temperatur, wodurch zwar ein schwereres und dunkleres Rohöl, das beim Raffiniren grössere Verluste und weniger an festem Paraffin ergiebt, aber eine bessere Ausbeute an Ammoniak erhalten wird. Auch hier sind je vier Retorten vereinigt und senden ihre Destillate in ein gemeinsames Abzugsrohr. Zwischen je zwei solcher Gruppen steht ein zur Heizung der vier Retorten dienender Generatorofen, der mit denselben zu einer Einheit verbunden ist Solche Einheiten sind ca. zwanzig zu einer, zwei Retorten tiefen Reihe zusammengebaut. Jede Retorte bildet einen 9 m hohen und verhältnissmässig engen Cylinder aus zwei verschiedenen Theilen. Der untere Theil, 5,20 m hoch und von rechteckigem Durchschnitt, besteht aus feuerfestem Mauerwerk und wird von den Heizgasen direkt getroffen und auf helle Rothgluth erhitzt. Der obere Theil, aus Gusseisen, hat ovalen Querschnitt und wird nur von solchen Gasen umspült, die schon die Züge des gemauerten Theils passirt haben. Die nach oben regelmässig abnehmende Temperatur erreicht hier nur einige hundert Grad C. Oben münden die vier Retorten einer Gruppe in einen gemeinsamen viereckigen Sammler aus Gusseisen, aus dem die Destillate durch ein seitliches Rohr nach einer allgemeinen Vorlage gelangen; vier mit Deckeln versehene Oeffnungen in der Decke des oberen Sammlers dienen zur Beschickung der einzelnen Retorten. Die abgetriebenen Schiefer werden aus den gekrümmten unteren Enden der Retorten entleert. Die zur Heizung je vier Retorten beigegebenen Generatoröfen sind prismatische gemauerte Schachte von ähnlicher Form wie die Retorten selbst und werden mit minderwerthigen Kohlen beschickt; die aus ihnen entweichenden, kohlenoxydreichen Gase treten mit Luft gemischt in die Heizkanäle der Retorten. Ebendahin werden auch die Destillationsgase der Schiefer nach Abgabe aller kondensirbaren Bestandtheile aus einem unten an allen Retorten vorbeigehenden Rohre geleitet. Ebenfalls von unten wird Wasserdampf in die Retorten geleitet, wo er sich an den schon erschöpften Schiefern überhitzt und zur Austreibung der schwersten Destillate aus den höheren Schichten dient. Auch wird so ein Ueberdruck in den Retorten erzeugt, der den Eintritt von Luft durch die Mauerung unmöglich macht. Jede Retorte fasst 2100 kg, pro Tag werden 1500 kg darin abgetrieben, die Dauer einer Destillation beträgt also im Mittel 36 Stunden. Alle 24 Stunden werden die Retorten entladen und theilweise neu beschickt. Die abgezogenen Schiefer enthalten keinerlei brauchbare Bestandtheile mehr. Die Destillationsprodukte gelangen durch ein gemeinsames weites Eisenrohr, in dem sich schon ein Theil des Theers verdichtet, nach Luftkühlern aus U-förmigen Röhren, in denen man durch getrennte Ableitung der kondensirten Destillate schon eine Zerlegung in schwere Oele vom spez. Gew. 0,877 und leichte von 0,770 bis 0,780 erreichen kann. Den nicht kondensirbaren Gasen entzieht man erst in einem Cokesthurm durch entgegenrieselndes Wasser das Ammoniak, dann in einem zweiten, dessen Cokesinhalt mit Schweröl getränkt ist, die leichten Kohlenwasserstoffe und leitet den nicht absorbirbaren Gasrest in Reservoirs.

Aus einer Tonne Schiefer erhält man so durchschnittlich

135 Liter Rohöl[1]),
295 Liter Ammoniakwasser
und 59 cbm Gase,

von den 1,5 % Schwefel des Schiefers bleiben über 1,4 % beim Abtreiben in demselben zurück und wenn derselbe in die Feuerung kommt, geht noch 1 % in die Asche; in den Gasen findet man 0,025, im Rohöl 0,028 und im Ammoniakwasser 0,02 % des Schwefels. Vom Stickstoff wird nur ¹/₄ der vorhandenen Menge als Ammoniak (in Form von Sulfat) gewonnen, während fast die Hälfte in den Schieferrückständen bleibt.

Das gewonnene Ammoniakwasser hat durchschnittlich ein spez. Gew. von 1,012, der grösste Theil des Ammoniaks ist als Karbonat darin enthalten, nur wenig als Sulfid und Spuren in Form von Sulfit, Sulfat und Thiosulfat, so dass man ohne Zusatz von Aetzkalk abdestilliren kann, um in Schwefelsäure aufzufangen.

Die entweichenden Gasmengen dienen zur Beleuchtung der Rohölwerke, zur Hülfe bei der Retortenheizung und beim Dampfaufmachen. Die Zusammensetzung dieser Gase ermittelten auf den Hermand-Werken zu verschiedenen Zeiten R. R. Tatlock (I) und W. Foster (II) (Soc. ch. J. **10.** 443):

	I	II
Kohlensäure	23,0 %	20,7 %
Kohlenoxyd	4,0	1,16
Wasserstoff	13,4	21,68
Olefine	1,6	—
Schwere Kohlenwasserstoffe, Aethylen etc.	—	1,6
Methan	19,7	8,66
Sauerstoff	1,3	3,6
Stickstoff	37,0	42,6
	100 %	100 %

Das aus diesem Material gewonnene Rohöl ist dunkelgrün, bei gewöhnlicher Temperatur durch das enthaltene Paraffin halbfest, oberhalb 80 ° C. aber flüssig. Das Oel der Broxburn-Werke besitzt im Durchschnitt das spez. Gew. 0,865, das von anderem Ursprunge öfter 0,880 bis 0,890. Es enthält Kohlenwasserstoffe der Paraffin- sowie der Olefinreihe; daneben finden sich Basen der Pikolin- und Leukolinreihe sowie Verbindungen aus der Phenolgruppe. Aromatische Kohlenwasserstoffe sind noch nicht aufgefunden worden.

Die Verarbeitung des Oeles ist prinzipiell die gleiche wie beim Braunkohlentheeröl. Man destillirt kontinuirlich aus reihenweise unter einander verbundenen Blasen, die nach Henderson's Konstruktion (Fig. 84) sowohl bei der Rohöl- als auch der Schmieröldestillation die gleiche waggonartige Form haben. Die 2000 Gallons fassenden Blasen werden gefüllt, angeheizt und, sobald die Destillation beginnt, die Verbindungsröhren geöffnet, so dass das „Speise“-Oel in die mitt-

[1]) Die Schiefer von Autun geben, nach Chesneau, nur ca. 80 Liter Rohöl per Tonne.

lere Blase I fliesst; auf dem Wege dahin wird es durch die Dämpfe des destillirenden Oeles in besonderen „Speiseöl-Erhitzern“ vorgewärmt. Am vorderen Ende der Blase tritt es ein, durchfliesst dieselbe und

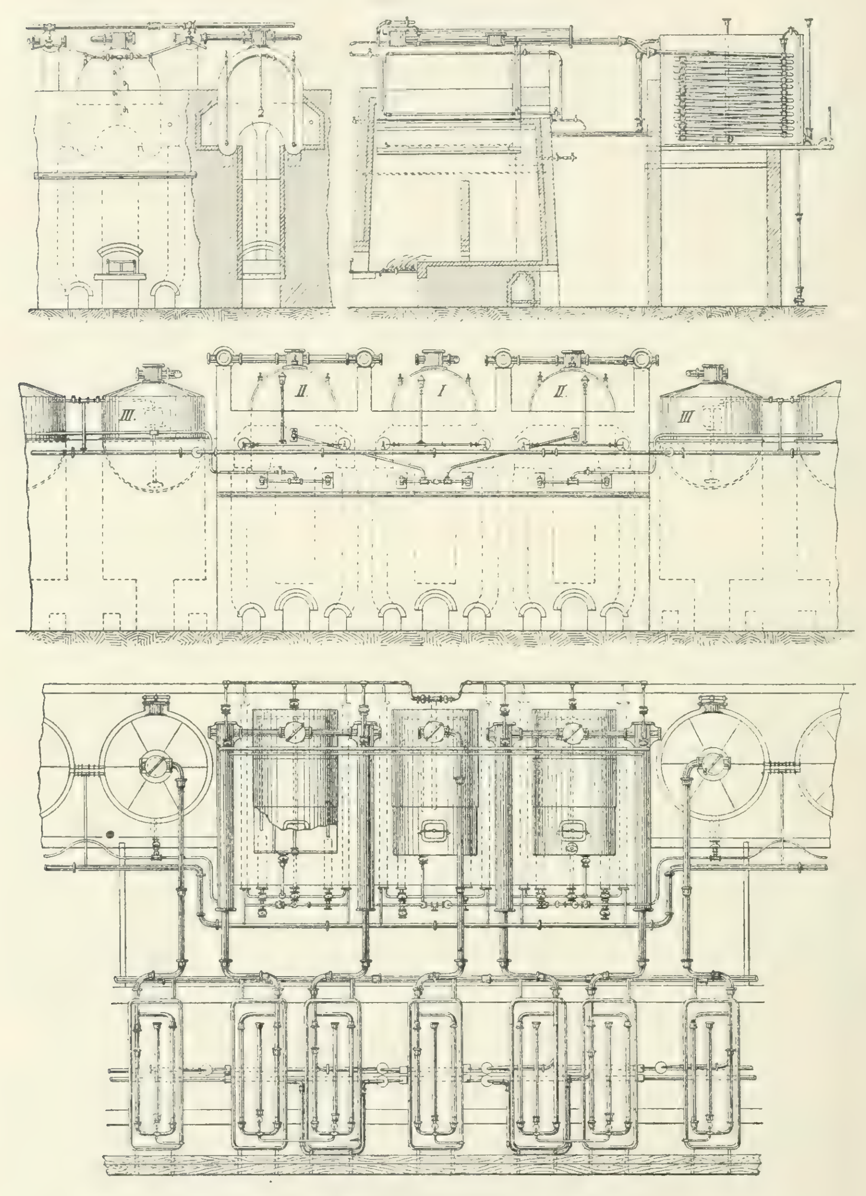


Fig. 81. Henderson's Schieferöldestillationsapparat.

lässt die „Green naphta“ (0,753) abdestilliren, die durch einen gewöhnlichen Schlangenkühler verdichtet wird. Das übrige Oel geht von I hinten heraus durch Röhren zum hinteren Ende der Blasen II und innerhalb

dieser bis nach dem vorderen Ende; hier entleeren sich die Röhren, das Oel durchfliesst die Blasen, giebt die Destillate bis zum spez. Gew. 0,835 ab und verlässt II wieder am hinteren Ende, um zu der „Rückstands“- oder „Coking“-Blase III zu gelangen. Das heisse Oel tritt in die leere Blase III ein, die vorher angeheizt und durch Dampf entluftet ist. Jede der Blasen III bleibt 8 Stunden lang mit den anderen verbunden, dann wird die Verbindung unterbrochen, die Blase zur Trockne abgetrieben und eine andere angeschlossen. Die von diesen Blasen erhaltenen Destillate haben ein spez. Gew. von 0,860 bis 0,895. — Ein solches System von Blasen kann 35000 Gallons Rohöl per Tag verarbeiten.

Aehnlich sind die Blasen für die weitere Destillation der Oele eingerichtet. Auch hier ist das System der kontinuirlichen Destillation im Dampfstrome festgehalten. Dieselbe ist billiger, als die unterbrochene, die so erzielte Fraktionirung eine vollkommenere, und man erhält reinere Destillate und geringere Destillationsverluste.

Das von den Retorten zur Raffinerie kommende Rohöl wird durch eine erste Destillation in Green naphta (0,753) und Green oil (0,858) zerlegt, wobei die Destillate von Blase II und III im gewöhnlichen Arbeitsgange zusammenfliessen. Die Naphta wird mit Säure und Lauge behandelt, noch ein Mal destillirt und ist dann zum Verkauf fertig. Das Grünöl wird ebenfalls mit Chemikalien behandelt und dann fraktionirt in leichte Oele und in festes Paraffin enthaltende schwere Oele. Die leichten Oele erfordern ein- bis zweimalige Behandlung und Destillation, um für die letzte Behandlung fertig zu sein. Das Schweröl wird abgekühlt und vom festen Paraffin getrennt und heisst dann Blauöl; nach einmaliger Behandlung und Destillation ist es fertig für die letzte Behandlung als Schmieröl.

Zu den Behandlungen mit Säure und Lauge dienen schmiedeeiserne kesselförmige Gefässe mit schaufelförmigen Rührern. Da in Broxburn nur stärkste Schwefelsäure und völlig wasserfreie Oele zur Behandlung kommen, die das Eisen der Gefässe nicht stark angreifen, wird Pressluft weniger zum Mischen verwandt. Nach einstündigem Mischen lässt man den Säuretheer absitzen und zieht ihn unten ab, lässt das Oel in ein anderes Mischgefäss gehen und mischt es mit Natronlauge vom spez. Gew. 1,30, welche die sauren Verunreinigungen zu Boden reisst und damit abgezogen wird. Bei der ersten Behandlung mit Säure sind die Oele, besonders die paraffinreichen, 100° F. warm, bei den folgenden Behandlungen nur 60° F. und darunter. Der Säuretheer wird mit heissem Wasser gewaschen und verbrannt; mit einem Dampfstrahl zerstäubt, brennt er wie Gas mit grosser Wärme- und wenig Rauchentwickelung, ohne dass mehr Säure in den Schornstein gelangte, als bei Kohlenheizung. Die gereinigten Oele werden noch zur Klärung 24 Stunden lang dem Lichte ausgesetzt.

Zur Abscheidung des festen Paraffins dienen zwei Operationen. Das bei der zweiten Destillation erhaltene Gemisch von schwerem Oel und Paraffin wird gekühlt und gepresst, dann das Pressöl durch nochmalige Destillation an Paraffin angereichert und wiederum gekühlt und gepresst. In beiden Fällen wird erst durch Luft, dann durch Kältemaschinen gekühlt. Zur Luftkühlung dienen entweder flache 1′ tiefe Gefässe in einem kühlen luftigen Gebäude oder lange Röhren von

3′ Durchmesser, in denen Rührer langsam hin und her gehen. Die erstarrte Masse kommt dann zur künstlichen Kühlung, welche für die erste Pressung mit Aethermaschinen, für die zweite durch Ammoniakeismaschinen erzielt wird, deren Kälte durch Chlorcalciumlauge übertragen wird. Zur Kühlung dienen Gefässe von 10′ Länge und 6′ Breite, welche abwechselnd 6″ breite Abtheilungen mit Paraffinmasse und solche von 1″ Breite mit kalter Lauge enthalten. Man lässt die Masse bei der ersten Kühlung $3\frac{1}{2}$ Stunden im Kühler und bringt die Temperatur auf 30° F. herab, bei der zweiten in 8 bis 9 Stunden auf

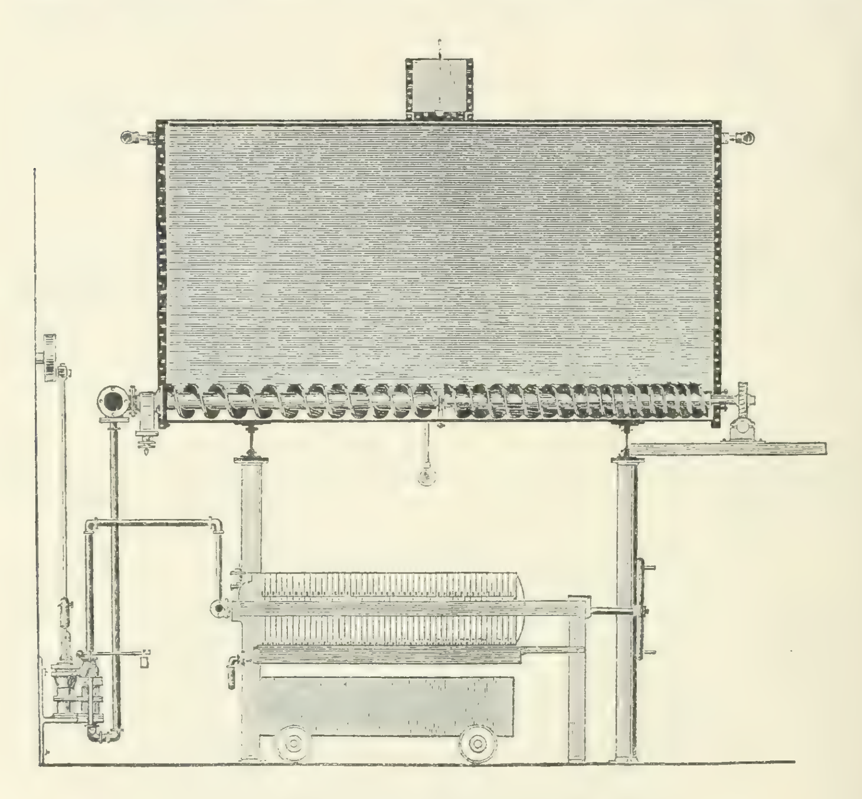


Fig. 85. Beilby's Schieferöl-Kühlapparat, Längsschnitt.

15° F. und erzielt so gute Krystalle, die sich leicht von den Oelen trennen lassen. Wegen der schlechten Wärmeleitung der Masse wird sie durch einen Schaber langsam umgewälzt, dann durch eine am Boden des Kühlers befindliche Rührvorrichtung zerkleinert und zu den Filterpressen geschafft, die die flüssig gebliebenen Oele von den bei den angegebenen Temperaturen festen Bestandtheilen trennen. Die hiebei resultirenden Presskuchen werden dann nochmals in Tücher geschlagen und auf hydraulischen Plattenpressen abgepresst, wobei sich die harten resp. die weichen Paraffinschuppen ergeben.

Der von Beilby (Soc. ch. I. 4. 321) angegebene Kühlprozess der in den Oakbank-Werken gebräuchlich ist, verläuft etwas langsamer und erfordert entsprechend ausgedehntere Apparate (Fig. 85

und 86). Die Kühlzellen sind hochkant in Batterien von je 10 Zellen auf Gestellen 10′ hoch über dem Boden montirt, auf dem unter den Kühlbatterien gleich die Filterpressen stehen. Jede Zelle von ca. 1′ Breite verläuft keilförmig, unten breiter als oben; in dem schmalen geschlossenen Raume zwischen je 2 Zellen befinden sich Röhrenleitungen für die kühlende Salzlösung. Auf dem Boden jeder Zelle in dessen ganzer Länge dreht sich eine Schraube, welche die Krystallmasse unten abschneidet und zerkleinert aus einer am Ende der Schraube über

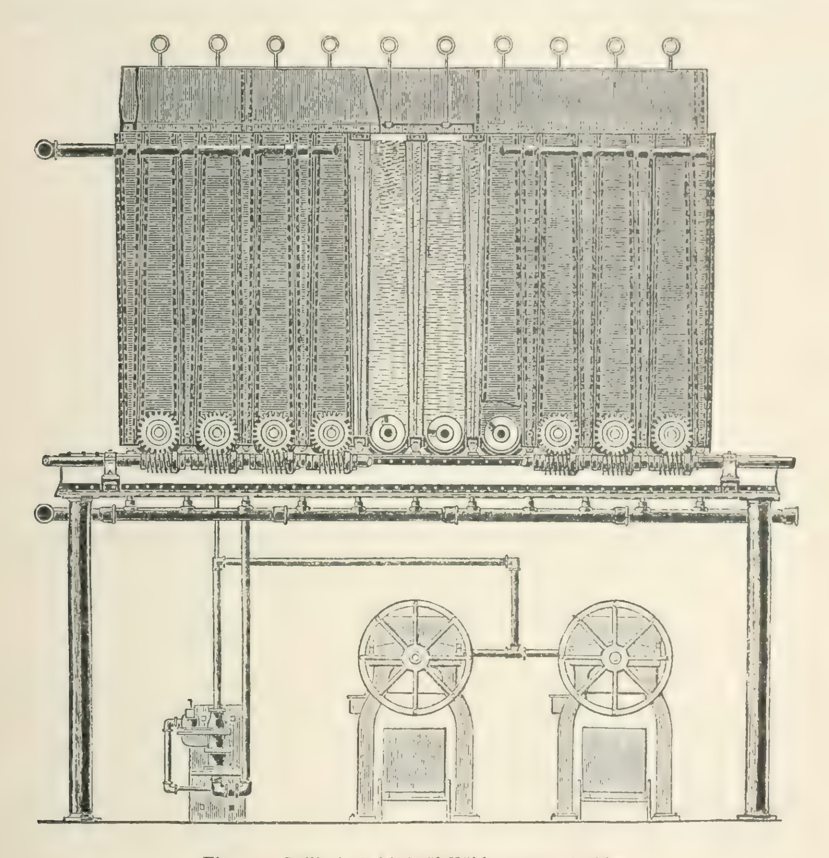


Fig. 86. Beilby's Schieferöl-Kühlapparat, Aufriss.

dem Zellenboden befindlichen Oeffnung hinausschiebt, während neue Massen von oben nachsinken.

Zur Raffinirung werden die so erhaltenen festen Massen dann noch einer Behandlung mit Säure und Lauge, dem sogen. „Sweatingprozess“ oder der Reinigung mit Benzin, resp. mehreren dieser Verfahren unterworfen. Beim Sweatingprozess werden die Schuppen geschmolzen und in flache Zinngefässe zur Kühlung abgelassen. Hier erstarrt zunächst das Paraffin vom höchsten Schmelzpunkt und um dasselbe krystallisiren allmälig die bei mehr und mehr fallender Temperatur fest werdenden Antheile, während die färbenden Substanzen sich in den Oelen und den weichsten Paraffinen anhäufen. Die so erhaltenen

Kuchen werden dann in wärmere Räume gebracht, in denen die niedriger schmelzenden Antheile sich wieder verflüssigen und mit dem Oel und den färbenden Substanzen vom Hartparaffin abfliessen. — Die Raffination mit Benzin durch Verschmelzen damit und Pressen und nachfolgende Behandlung mit Entfärbungspulver wird ebenso wie beim deutschen Braunkohlentheeröl ausgeführt; diese Methode ergiebt das bestraffinirte Paraffin.

Aus 1 Tonne Schiefer wurde gewonnen:

	Rohöl l	Naphta l	$(NH_4)_2SO_4$ kg	Preis der Schiefer per Tonne
1877	138,52	—	7,88	23,59 M.
1882	135,54	—	6,24	14,33
1887	127,12	—	13,13	11,17
1891	113,98	7,86	12,35	13,16

Aus 100 Liter Rohöl wurden dargestellt:

	Brennöl	Leuchtöl	Mittelsorte	Paraffinschuppen	Summe
1877	40,35	10,70	4,43	8,26	63,74
1882	31,64	14,35	11,08	10,41	67,48
1887	34,12	13,45	6,25	13,12	66,94
1891	30,81	12,63	11,71	14,72	69,87

Die französischen Werke erzielen bei etwas abweichend geleiteter Arbeitsweise aus 1 cbm zerkleinerten Schiefer im Gewichte von 1000—1250 kg:

Rohöl vom spez. Gew. 0,890—0,902	45—58 l
Ammoniakwasser	50—60
Gas	24 cbm.

Und bei der Destillation wurde auf dem Werke von Plamores im Bassin von Buxières aus einem hl Rohöl vom spez. Gew. 0,895 erhalten:

Lampenöl (0,810—0,815)			35,00 l
Schweres Leuchtöl (0,870)	1,28 l	Schweröle	30,17
Schweres Putzöl (0,880)	6,26		
Helles Gasöl (0,905)	4,52		
Grünes Gasöl (0,925)	18,11		
Theer			20,61
Verlust			14,22 [1]
			100,00 l

Auf dem Werke von Saint-Léger bei Autun ergab ein Hektoliter Rohöl vom spez. Gew. 0,875:

Gewöhnliches Lampenöl (0,815)		36,48 l
Schweres Lampenöl (0,860)	2,88	29,37
Schweres Schmieröl (0,868)	1,49	
Grünes Gasöl (9,895)	25,00	
Theer (0,960)		20,00
Verlust		14,15
		100,00 l

[1]) Die Verluste erreichen oft 18 %.

Seit wenigen Jahren werden in Neu-Süd-Wales in Australien die dort vorkommenden und der Kohlenformation angehörigen Oelschiefer ausgebeutet (Witt, Die chemische Industrie auf der Columbischen Weltausstellung. S. 40). Dieselben treten in Joadja Creek in der Grafschaft Camden, 77 Meilen von Sidney, zu Tage, werden in grossen Blöcken abgebaut und in den Werken der Australian Kerosine Oil and Mineral Co. Lted in Sydney verarbeitet. 100 Theile dieses Rohmaterials geben bei der Destillation:

82,5 % flüchtige Kohlenwasserstoffe (wovon 67,5 % flüssig, der Rest gasförmig),
11,0 % fixen Kohlenstoff,
6,5 % Asche.

Das gewonnene Gas wird zur Beleuchtung und Befeuerung der Fabrikanlagen benutzt, die flüssigen Destillate verarbeitet man auf die verschiedenen Produkte der Erdölraffination, sowie auf phenolische Oele zum Imprägniren von Eisenbahnschwellen.

Ein Theil des Oelschiefers wird in den Gasfabriken australischer Städte zum Karburiren des Leuchtgases verwandt.

Wirthschaftliches. Die Förderung an Oelschiefern in Schottland betrug in Tonnen:

im Jahre	
1873:	524 095
1880:	730 777
1890:	2 180 483
1891:	2 361 119
1892:	2 089 937
1893:	1 956 520

In Frankreich wurden i. J. 1890 218 151 cbm Schiefer gewonnen.

Literatur. Chosson, De la situation de l'industrie des schistes bitumineux du bassin d'Autun. A. Min. (6.) **20**. 347. — Tournaire, De l'industrie des huiles de schistes dans l'Autunois. A. Min. (6.) **20**. 429. — Dittmar, Die Chemie auf der Glasgower Ausstellung. Ch. J. **1888**. 413. — D. R. Steuart, Die Paraffinölindustrie. Soc. chem. **8**. 100. — Jahresbericht des Technikervereins der sächs.-thüringischen Mineralölindustrie f. **1889**. — F. J. Rowan, Physikalische Verhältnisse in Schiefer-Destillations-Retorten. Soc. ch. **10**. 436. — G. Chesneau, L'industrie des huiles de schistes en France et en Ecosse. A. Min. (9.) **3**. 617. — W. Scheithauer, Die Fabrikation der Mineralöle etc. (Braunschweig 1895).

Untersuchung des Paraffins. Zur Bestimmung der Menge des festen Paraffins in den verschiedenen Mineralölen ist die Methode von Zaloziecki (D. **267**. 274) die verbreitetste. Danach löst man etwa 5 g Oel in der fünf- bis zehnfachen Menge Amylalkohol, fällt mit der gleichen Menge Methylalkohol das Paraffin in der Kälte aus, filtrirt, wäscht aus und verdunstet in einem Schälchen die anhaftenden Spuren von Alkohol. Die ganze Operation ist möglichst bei einer Temperatur von 0° vorzunehmen.

Der hauptsächlichste Werthmesser für die Paraffinsorten des Handels ist der Schmelzpunkt, und erst danach kommen Farbe, Transparenz und für sich bestimmte Verunreinigungen in Betracht. Die Feststellung des Schmelzpunktes lässt sich mit Genauigkeit nur erreichen durch Beobachtung der Temperatur, bei der eine geschmolzen gewesene Probe wieder zu erstarren beginnt. Diese Temperatur ist daher allgemein als die massgebende angenommen worden. Zu ihrer Bestimmung hat der „Verein für Mineralölindustrie zu Halle a. S." folgendes Verfahren als Norm gegeben (vergl. Böckmann, Chem.-techn. Unters. 1. 1022): „Ein kleines mit Wasser gefülltes Becherglas von ungefähr 7 cm Höhe und 4 cm Durchmesser wird bis ungefähr 70° C. erwärmt und auf das erwärmte Wasser ein kleines Stückchen des zu untersuchenden Paraffins geworfen, so gross, dass es nach dem Zusammenschmelzen ein rundes Auge von etwa 6 mm Durchmesser bildet. Sobald dies flüssig, wird in das Wasser ein Celsius'sches Thermometer von der durch den Verein für

Mineralölindustrie festgestellten Einrichtung[1]) so tief eingetaucht, dass das längliche Quecksilbergefäss des Thermometers ganz vom Wasser bedeckt wird. In dem Augenblicke, wo sich auf dem Paraffinauge ein Häutchen bildet, wird der Schmelz- resp. Erstarrungspunkt an der Skala des Thermometers abgelesen. Während dieser Operation muss das Becherglas durch eine Umgebung von Glastafeln sorgfältig vor Zugluft geschützt werden, auch darf der Hauch des Mundes beim Beobachten der Skala das Paraffinauge nicht treffen."

Sehr ausführliche Vorschriften hat die „Scottish Mineral-Oil Association" in ihrer Versammlung vom 11. Juni 1890 aufgestellt. Dieselben erstrecken sich auf die Probenahme, Aufbewahrung der Probe, die Bestimmung von Oel, Wasser, vegetabilischer und anderer Beimengungen, sowie des Erstarrungspunktes für Hartparaffin, den Entflammungspunkt schweren Mineralöls, sowie die Viskosität und den Erstarrungspunkt der Mineralöle. Dieselben sind von J. Stuart Thomson (Soc. ch. J. **10**. 342, deutsch in D. **282**. 22) wiedergegeben worden.

---

[1]) Solche Thermometer (von 20—100°) sind von Ferd. Dehne in Halle a. S. zu beziehen.

Die Fabrikation der Kerzen.

Geschichtliches. Plinius und Livius berichten, dass die Römer zur künstlichen Beleuchtung sich mit Wachs oder Pech getränkter Flachsschnüre bedienten. Die Fabrikation von Kerzen im jetzigen Sinne lässt sich aber nur bis in die Zeit der ersten Christenverfolgungen nachweisen. Bei Apulejus, der gegen Ende des 2. Jahrhunderts n. Chr. lebte, finden wir bereits den Unterschied zwischen Wachs- und Talgkerzen, cerei und sebacei, aber viel später erst wurden die Kerzen allgemein als Beleuchtungsmittel eingeführt. Noch im 2. Jahrhundert herrschte der Kienspan vor; die Verwendung von Talgkerzen galt als grosser Luxus, während Wachskerzen überhaupt nur in Kirchen oder den Prunkzimmern der Fürsten zu finden waren. Durch den Kultus der katholischen Kirche erfuhr der Verbrauch der Kerzen, namentlich der Wachskerzen eine sehr grosse Ausdehnung; zwar veranlasste die Reformation ein Sinken des Konsums, derselbe wurde aber durch den sich steigernden Luxus an den Fürstenhöfen bald wieder auf die alte Höhe gehoben. Die Talgkerzen fanden bei zunehmender Verbilligung ihrer Herstellung allmälig auch Eingang in bürgerlichen Kreisen, so dass ihre Fabrikation zu einer bedeutenden Industrie heranwuchs. Im Anfang des 18. Jahrhunderts wurden, namentlich in England, die ersten Walrath- oder Spermacetikerzen fabrizirt, die aber wegen des hohen Preises und der Schnelligkeit, mit der sie sich verzehrten, nur vereinzelt Eingang finden konnten und auch heute wohl nur in Amerika und England im Gebrauch sind. Grossen Aufschwung erhielt die Kerzenfabrikation zu Beginn unseres Jahrhunderts durch die Erforschung der im Talg vorkommenden fetten Bestandtheile. Im Jahre 1814 und 1819 fanden Braconnot und Chevreul, dass die Fettsubstanzen im Wesentlichen aus festem Stearin und flüssigem Oleïn bestehen; ersteres, das fester und schwerer schmelzbar ist als Talg, wurde das Rohmaterial zur Fabrikation einer neuen Art von Kerzen, der Stearinkerzen. Ein noch vollkommeneres Material für die Kerzenbereitung lehrte Chevreul 1822 kennen, als er nachwies, dass Stearin, Palmitin und Oleïn Fettsäureester des Glycerins seien, und zugleich die Isolirung der Stearinsäure praktisch ausführte. Mit Gay-Lussac nahm er 1825 ein Patent auf Kerzenfabrikation aus Stearinsäure. Die Schwierigkeit des Verseifungsprozesses und die Mangelhaftigkeit der Dochte — es wurden die bei den Talgkerzen üblichen angewandt — führten zu einem kommerziellen Fehlschlag des Unternehmens; erst nachdem Cambacères geflochtene und gedrehte Dochte eingeführt und de Milly 1831 den Verseifungsprozess vereinfacht hatte — er verseifte mit Kalk und zersetzte den gebildeten fettsauren Kalk mit Schwefelsäure — gelangte man zu Erfolgen. Von da ab beginnt die Blüthe der Stearinsäurekerzenfabrikation, die noch andauert, so dass Kerzen aus anderen Materialien, namentlich die Wachskerzen, fast vollständig verdrängt sind. 1837 legte de Milly die erste Stearinkerzenfabrik in Oesterreich an; ihm folgten bald darauf Maquet und Oehmichen in Berlin und 1840 Motard in Paris. Wesentliche Verbesserungen wurden eingeführt 1842 von Wilson durch Zersetzung der Fette mit Schwefelsäure und Reinigung der abgeschiedenen Fettsäuren durch Dampfdestillation, 1854 von Tilghman (D. **138**. 122), Berthelot (D. **138**. 126) und Melsens (C. r. 37. 398), welche überhitzten Wasserdampf zu dieser Zersetzung benutzten. Kaum war diese Fabrikation in Europa zur Blüthe gelangt, als ein neues Material, das für die Kerzenbereitung vorzüglich

geeignet schien, entdeckt wurde, das Paraffin. v. Reichenbach (Erdmann's J. ökon. Ch. S. 445) fand es in den Destillationsprodukten des Holzes, speziell im Buchenholztheer, doch lohnte die geringe hierin enthaltene Menge Paraffin die Fabrikation nicht. Erst nachdem 1850 Young das Paraffin aus Cannel- und Bogheadkohlen, aus Torf, bituminösen Schiefern etc. in grossen Mengen dargestellt, gelangte auch dieser Zweig der Industrie zur Blüthe. Young selbst legte Anfangs der fünfziger Jahre die erste Fabrik in Manchester an, ihm folgte 1853 Wagemann in Beuel bei Bonn; bald darauf entstanden die grossen Fabriken in Ludwigshafen und Neuwied. Dazu gesellte sich das aus dem Erdöl stammende Paraffin, welches besonders für die beliebten — in der Nähe von London hergestellten — Belmontinkerzen das Material liefert, ferner der Ozokerit und neuerdings auch das Erdöl als solches, welches 1888 von Miller eingeführt wurde, aber keinen dauernden Erfolg zu erringen vermochte.

Die Rohmaterialien für die Kerzenfabrikation sind: für Talgkerzen Talg und Palmöl; für Wachskerzen Bienenwachs, Carnaubawachs, chinesisches und japanisches Wachs, Myrthenwachs, Palmwachs sowie Erdwachs oder Ozokerit und Ceresin etc.; für Stearinkerzen das aus dem Talg gewonnene Stearin; für Stearinsäurekerzen die durch Verseifung des Stearins gewonnene Stearinsäure; für Paraffinkerzen das Paraffin; für die Spermacetikerzen das Walrath und endlich für die Naphtalichte gewisse Erdölfraktionen („Kerosin").

Herstellung der Kerzen. Die Kerzen bestehen stets aus zwei Theilen, dem Dochte und dem Brennmateriale. Eine gute Kerze soll möglichst hell und doch sparsam brennen, sie darf nicht laufen oder übel riechen, sie soll sich nicht schmierig anfühlen und muss eine schöne, weisse Farbe haben, die Flamme soll nicht rauchen und knistern. Diese Eigenschaften sind bedingt durch das zur Anwendung gelangte Material, ferner durch die Qualität des Dochtes und durch das Verhältniss zwischen der Dicke des Dochtes und dem Umfange der Kerze.

Der Docht hat die Aufgabe, das durch die Flamme geschmolzene Kerzenmaterial dieser in dem Maasse zuzuführen, dass ein gleichmässiges Brennen erreicht wird. Das Aufsteigen des geschmolzenen Materials im Dochte wird durch Kapillarwirkung erzielt. Als Docht eignen sich alle porösen Körper wie Baumwolle, Flachs, Binsenmark, Baumschwamm, Asbest u. s. w. Zur Erzielung einer hell leuchtenden, gleichmässig brennenden Flamme wird man nur solche Materialien anwenden können, deren Fasern ein gleichmässiges Aufsteigen ermöglichen, und die möglichst wenig Asche hinterlassen. Am besten entsprechen diesen Anforderungen baumwollenes und leinenes Garn. Alle Stoffe thierischer Herkunft, wie Seide oder Wolle, sind also von vornherein ausgeschlossen, weil sie beim Erhitzen geschmolzene, kohlehaltige Massen bilden, welche die Leuchtkraft der Flamme ausserordentlich beeinträchtigen. Bei Anwendung von baumwollenen oder leinenen Garnen ist darauf zu achten, dass sie gleichmässig dick und rein gesponnen sind, und keine Knoten enthalten (Räuber oder Neider), die ein stärkeres Schmelzen des Kerzenmaterials und damit ein ungleichmässiges Brennen veranlassen.

Die Herstellungsart der Dochte ist je nach dem angewandten Kerzenmateriale eine verschiedene. Man verwendet gedrehte und geflochtene Dochte, präparirte und unpräparirte. Gedrehte Dochte krümmen sich nicht und verlangen ein öfteres Putzen (Schnäuzen), das bei den von Cambacères eingeführten geflochtenen Dochten vermieden wird. In

Folge der Spannung, welche die einzelnen Fäden des zopfartigen Geflechtes erleiden, krümmt sich das brennende Dochtende, tritt seitlich aus der Flamme aus und wird durch den Sauerstoff der Luft vollständig verbrannt. Zu gezogenen Talglichtern, Wachsstöcken und Wachskerzen wird fast ausschliesslich das festere Leinengarn verwandt, weil bei der Operation des Ziehens, Angiessens und Antragens die Dochte das ganze Gewicht der Kerze zu tragen haben; für gegossene Kerzen, also Stearin-, Stearinsäure- und Paraffinkerzen genügt das minder widerstandsfähige Baumwollengarn. Lichte aus leicht schmelzbaren Materialien, wie Talg-

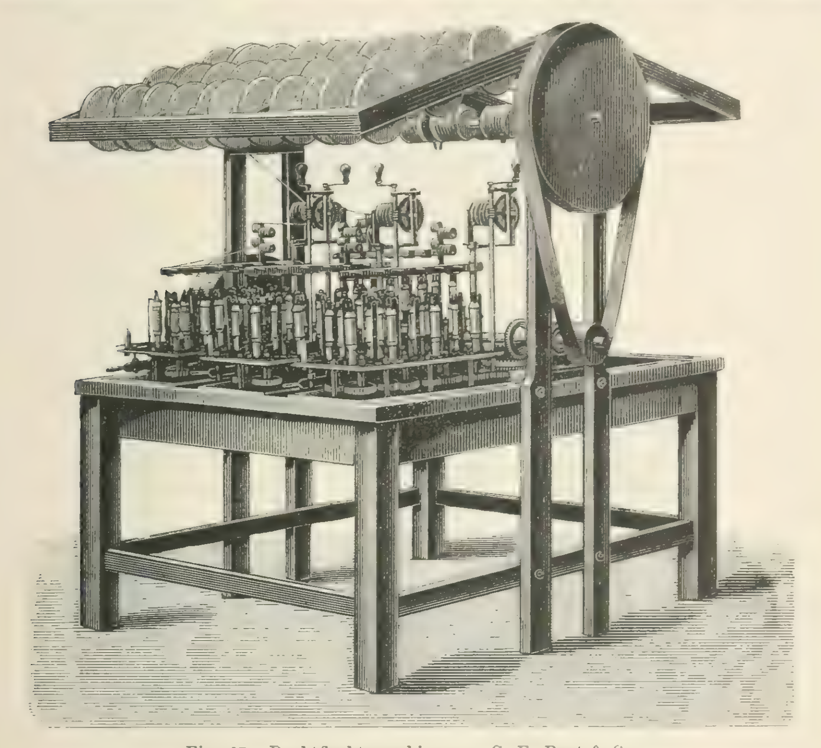


Fig. 87. Dochtflechtmaschine von C. E. Rost & Co.

und Wachskerzen, erfordern leicht gedrehte Dochte, gegossene Talgkerzen werden zweckmässig mit fest gedrehten versehen, deren einzelne Fäden eine steil aufsteigende Schraubenlinie bilden; geflochtene Dochte würden beim Herausbeugen des Dochtes aus der Flamme das Kerzenmaterial an dieser Stelle fortschmelzen, so dass Laufen und Triefen der Kerzen die Folge sein würde. Das Drehen der Dochte geschieht einfach dadurch, dass man je nach der gewünschten Stärke eine Anzahl Fäden von Spulen zusammenlaufen lässt, die doppelte Kerzenlänge reichlich abschneidet, einmal zusammenlegt und nun auf einer ebenen Platte schraubenförmig zusammenrollt. Schnelleres Arbeiten erreicht man durch die Wickelmaschine, indem man die Achse des Wickelhalters, die mit den um Spulen gewundenen Baumwollengarnfäden in Verbindung steht, dreht. Die Dochte werden dann durch besondere Schneidevorrichtungen in die erforderlichen Längen zerschnitten.

Das Flechten geschieht auf Dochtflechtmaschinen; Fig. 87 zeigt eine solche in der Ausführung von C. E. Rost & Co. in Dresden. Das von der Spulmaschine (Fig. 88) auf die Spulen der Flechtmaschine aufgespulte Rohgarn, das in Strähnen angeliefert wird, wird hier geflochten, von den grossen Windewellen der Maschine mittelst der Spulmaschine wieder abgewickelt und dann gebeizt.

Das die Verbrennbarkeit der Dochte befördernde Beizen ist nur wirksam bei geflochtenen Dochten, bei gedrehten kaum und wird deshalb bei letzteren nicht ausgeführt. Es besteht entweder in einer Oxydation (Behandlung mit chlorsaurem Kalium, Salpeter, salpeter-

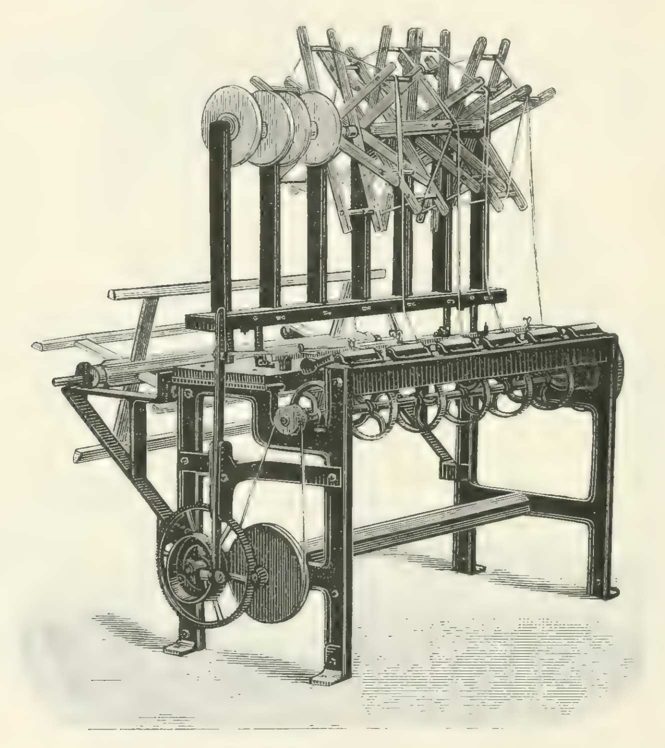


Fig. 88. Dochtspulmaschine von C. E. Rost & Co.

saurem Wismuth), in der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure (eingeführt von Cambacères), oder schliesslich in der Behandlung mit Substanzen, die ein Zusammenschmelzen der Dochtasche bewirken, so dass dieselbe durch ihre eigene Schwere herabfällt (Borsäure, Borax, Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat). In der Praxis erprobte Beizrezepte sind:

Man tränkt die Dochte in einer Lösung von bis 8 g Borsäure in 1 l Wasser unter Zusatz von 3 bis 5 Tausendstel Schwefelsäure. In französischen Stearinsäurekerzenfabriken werden die Dochte 3 Stunden lang in eine Lösung von 1 kg Borsäure in 50 l Wasser getaucht, ausgerungen, centrifugirt und gut getrocknet. Sergueret empfiehlt folgendes Verfahren (in Russland mit Erfolg angewandt): Die Dochte

bleiben 24 Stunden in mit Schwefelsäure versetztem Wasser liegen (50 g Schwefelsäure auf 1 l Wasser), werden dann durch erwärmte Luft getrocknet, danach in ein Bad gebracht, das im Liter Wasser 4,5 g Borsäure und 18 g Ammoniumsulfat enthält und wiederum getrocknet. Eine andere erprobte Lösung ist: 60 g Borax, 30 g Chlorkalium, 30 g Kalisalpeter, 30 g Salmiak in 3,5 l Wasser. Die Behandlung des Dochtes mit Borax bewirkt eine schöne weisse Farbe der Flamme.

Die Dicke des Dochtes ist von grosser Bedeutung für die Güte der Kerze, sie muss stets in einem richtigen Verhältniss zur Dicke der Kerze stehen. Ist letztere zu dick, so bildet sich ein hochstehender Rand, innerhalb dessen sich das geschmolzene Fett ansammelt und, da es von der Flamme nicht verzehrt werden kann, diese verkleinert. Bricht dann der Rand zusammen, so fliesst das überschüssige Fett an der Kerze herunter. Ist die Kerze zu dünn, so findet ein stärkeres Schmelzen statt als dem Absorptionsvermögen des Dochtes entspricht, die geschmolzene Masse läuft an der Kerze herab und verhindert die Bildung des zur Speisung des Dochtes nöthigen Bassins. Bei Talgkerzen werden verhältnissmässig dickere Dochte angewandt als bei Wachs-, Stearin- und Paraffinkerzen, wodurch die Flamme möglichst über das Fett hinaufgedrückt wird. Der dickere Docht tränkt sich nämlich am Fusse reichlicher mit Fett, dies erschwert die Vergasung, die nun erst höher hinauf stattfinden kann. Diese Dochte erfordern aber ein öfteres Entfernen der verkohlten Theile. Nach Palmes kann man das dadurch vermeiden, dass man zwei geflochtene Dochte durch eine herumgewickelte Schnur von Baumwolle zusammenbindet; es findet dann ein Herausbiegen aus der Flamme und vollständigeres Verbrennen statt. Marazza giebt eine Tabelle für die Kerzen und die zugehörigen Dochtstärken:

Durchmesser der Kerzen in Millimeter	13	16	17	18 19	20	21	22	23	24 25	26 28	32	33 34
Anzahl der Fäden des Dochtes	24	36	45	51	57	69	72	75	81	96	105	120

Die Zahl der Fäden des Dochtes ist von Einfluss auf die Brenndauer der Kerze.

Das Formen der Kerzen ist bis vor Kurzem ausschliesslich nach zwei verschiedenen Arbeitsweisen ausgeführt worden, dem Ziehen und Giessen, zu denen aber in letzter Zeit noch eine dritte, das Pressen gekommen ist. Stearin-, Paraffin- und Walrathkerzen werden stets gezogen, Talg- und Wachskerzen werden noch häufig gezogen, weil die Hülfsmittel und Maschinen dabei billiger sind als beim Giessen und für den „Kern“ der Kerzen, d. h. die inneren Theile, ein schlechteres Material angewendet werden kann, als für die äusseren. Die dritte Methode, das Pressen der Kerzen, das darin besteht, dass mit Docht versehenes Kerzenmaterial durch kreisförmige Löcher in der Bodenplatte eines Cylinders gedrückt wird, befindet sich noch in den Anfangsstadien ihrer Entwickelung.

Das Formen der Talgkerzen.

I. Das Ziehen. Nach dem älteren Verfahren, das im Kleingewerbe auch heute noch im Gebrauch ist, bedient man sich der „Dochtspiesse“, d. s. Stäbe, auf welche die Dochte mittelst Oesen aufgereiht werden. Je 4 Stäbe bilden einen „Griff“, und je 6 Griffe werden zusammen in ein Gestell gelegt, den „Werkstuhl“; sie bilden einen „Flügel“, deren ein Werkstuhl gewöhnlich sechs aufzuweisen hat, so dass er im Ganzen 144 Kerzen aufnehmen kann. Der Arbeiter ergreift 4 Spiesse (1 Griff) und taucht die Dochte mit einer stossenden Bewegung in dünnflüssig geschmolzenen Talg, der sich in dem Talgtrog, „Form“ genannt, befindet. Die stossende Bewegung ist nöthig, damit die leichten Dochte gerade in den Talg gehen und sich schnell damit durchtränken. Der Griff wird auf den Flügel gehängt, wo die Dochte sich durch ihre Schwere „gerade richten“. Nach dem Erkalten folgt das eigentliche Ziehen der Lichter durch Eintauchen in Talg, dessen Temperatur ein wenig oberhalb des Erstarrungspunktes liegt. Bei jedem „Zug“ setzt sich eine Schicht Talg rings um den Docht an, bis nach mehrmaligem Ziehen die Kerzen die gewünschte Stärke erreicht haben. Die ersten Züge werden gewöhnlich in geringerem Materiale vorgenommen, nur zu den beiden letzten wird guter, weisser Talg verwendet. Behufs leichteren Anzündens der Kerzen wird nun noch das oben herausragende Dochtende bezw. die Oese mit Talg getränkt, was durch besonders tiefes Eintauchen geschieht. Diese Operation heisst das „Dochtabrichten“. Die am unteren Ende der Kerzen durch das Abtropfen entstandenen Talgansätze werden durch den „Beschneider“ abgeschmolzen, d. i. eine mit aufgebogenen Rändern und Rinne versehene Kupferplatte, die durch direktes Feuer erhitzt werden kann. Auf diese werden die Kerzen aufgestellt, der Talg schmilzt in der gewünschten Dicke ab und fliesst durch die Rinne in darunter befindliche Auffanggefässe.

Zur Ermöglichung schnelleren Arbeitens sind mancherlei Verbesserungen in dem beschriebenen Verfahren eingeführt worden, unter denen sich eine 1822 von A. Fuchs in Colmar patentirte Vorrichtung besonders bewährt hat. An einem um eine Welle drehbaren horizontalen Rade hängen 20 Rahmen zu je 20 Dochten, die durch Drehen des Rades über die Form geführt und durch Herablassen der Rahmen in den Talg getaucht werden können. Der Talgtrog besteht bei diesen Apparaten aus einem verzinnten eisernen Kasten, der in einem Wasserbade steht, durch dessen Anwärmung man dem Talg die erforderliche Temperatur geben kann. Es ist zu beachten, dass der Talg beim Ziehen weder zu heiss noch zu kühl ist; im ersteren Falle würden die eingetauchten Kerne wieder schmelzen, im letzteren würden sich unregelmässige Talgklumpen an den Kerzen absetzen.

II. Das Giessen. Die ersten Apparate zum Giessen der Kerne bestanden aus einer Anzahl von Giessformen, die in einen hölzernen Tisch, den „Giesstisch“, eingesetzt werden konnten. Die Formen, aus 2 Thle. Zinn und 1 Thl. Blei bestehend, werden in einem Stahlmantel mit polirtem Stahlkern gegossen. Sie haben an einem Ende eine kronenförmige Spitze, die bis auf eine kleine Oeffnung zum Durchziehen des

Dochtes geschlossen ist. Am anderen Ende befindet sich eine Erweiterung, der „Kragen“, zum Festhalten der Form im Giesstische. Auf dieses Ende kann ein Trichter aufgesetzt werden, der mit einem in der Mitte durchbohrten schmalen Steg versehen ist; die Durchbohrung gestattet, den Docht centrisch in der Form festzuhalten. Solcher Apparate bediente man sich bis in den Anfang der fünfziger Jahre; erst damals versuchte man Giessmaschinen einzuführen, die ununterbrochenes Arbeiten ohne jedes-



Fig. 89. Kerzengiessmaschine von Wünschmann.

maliges neues Einziehen des Dochtes erlaubten. Fournier, Cahouet, Kendal, Binet u. A. konstruirten solche Maschinen, die sich namentlich in einem Punkte wesentlich von einander unterschieden. Bei den einen wurden die fertigen Kerzen von oben aus den Formen herausgezogen, bei den anderen von unten herausgedrückt. Bei dem jetzt vielfach verwendeten weichen Material hat sich das letztere Verfahren als das zweckmässigere bewährt, so dass die neuesten Giessmaschinen alle nach diesem System gebaut sind. In Deutschland und weit über seine Grenzen hinaus sind besonders die von der Leipziger

Firma Reinhold Wünschmann gebauten Apparate vielfach im Betriebe. Da sich die Maschine nicht nur zum Guss von Talgkerzen, sondern für alle anderen Materialien gleich gut eignet, möge ihre nähere Beschreibung hier folgen (Fig. 89).

A ist der Dochtkasten, der eine den Giessformen an Zahl gleiche Anzahl Spulen (100 bis 160) enthält; *B* der durch die Kurbel *C* in Bewegung gesetzte Ausdrückmechanismus, *D* ein geschlossener, gusseiserner Kasten zur Aufnahme der Formen, *E* der Giesstrog, dessen Seitenwand *F* aufklappbar ist, und *G* die seitlich bewegliche Kerzenklemme; *H* ist ein Dampfzuleitungsrohr zum Anwärmen, *J* ein Wasserrohr zum Abkühlen der Formen, das Ventil *K* dient zum Ablassen des nicht kondensirten Dampfes und muss während des Betriebes stets offen gehalten werden; durch *L* fliesst der kondensirte Dampf bezw. das Kühlwasser ab. Die in zwei Doppelreihen im Kasten *D* stehenden und hier nach oben sowie nach unten mit Pappe gut abgedichteten Formen (Fig. 90) sind aus einer Legirung von Zinn und Blei, oft mit Zusatz von Antimon, oder von Zinn und Kupfer hergestellt und bilden Cylinder *a*, in denen Pistons *b* mit einer der Kerzenspitze entsprechenden Aushöhlung beweglich sind. Die Pistons haben zur Durchführung des Dochtes

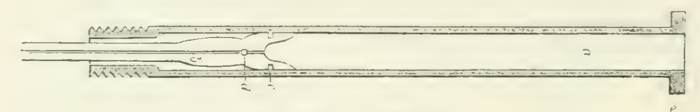


Fig. 90. Kerzenformen.

eine feine Durchbohrung und werden gegen das Innere der Form durch einen in einer ringförmigen Nuthe *c* liegenden Kautschukring abgedichtet. In der Dochtrinne befindet sich nahe der Spitze eine horizontale Durchbohrung *d*, durch welche ein Kautschukfaden gezogen wird. Dieser wird durchstochen und der Docht hindurchgeführt, so dass auch hier eine völlige Abdichtung erreicht ist. Das andere Ende der Form hat einen ringförmigen Kragen *e*, der in eine entsprechende Vertiefung des Giesstroges hineinpasst und ebenfalls durch eine Pappscheibe abgedichtet ist. Die Formen ragen unten aus dem Kasten *D* heraus und werden hier durch Muttern festgehalten. Die Pistonröhren gehen bis unter die Platte *B*, wo sie fest verschraubt sind, aber zugleich mit dem Ausdrückmechanismus in die Höhe gehoben werden. Um die Maschine mit Dochten zu beziehen, steckt man die vollen Spulen auf die im Dochtkasten befindlichen Stäbe, wobei darauf zu achten ist, dass die Spulen sich alle nach derselben Seite abwickeln, und führt die Dochtenden durch die entsprechenden Löcher im Deckel des Kastens. Nun legt man den Klemmer *G* zurück, drückt die Pistons mittelst der Kurbel *C* so hoch, dass sie über die Formen hinausragen, führt die Dochtnadeln in die Pistonröhrchen ein, bis das Oehr unten zum Vorschein kommt, fädelt den Docht ein und zieht die Nadeln an. Nach dem Einziehen sämmtlicher Dochte dreht man den Klemmer vertikal über die Maschine und knüpft die Dochte an Hölzer, die quer über den Klemmer gelegt sind, fest. Beim Niederlassen der Pistons spannen sich die Dochte entsprechend an. Die Stellung der Pistons kann durch Stellschrauben, die an den Zahnstangen des Ausdrückmechanismus

sitzen, fixirt werden. Der so in Stand gesetzte Apparat reicht für ca. 100 Güsse aus. Nun wird bei tiefster Stellung der Pistons das geschmolzene Kerzenmaterial in den Gusstrog gebracht, von wo aus es in die Formen fliesst; man giesst so lange nach, bis nach vollständiger Füllung der Formen die Dicke der im Gusstrog verbleibenden Schicht etwa 15 mm beträgt. Das geschieht, damit die Kerzen, welche beim Erkalten stark schwinden („nachsaugen"), genügend Material vorfinden. Ist die Schicht im Gusstrog, die „Gussdecke", oberflächlich erstarrt, so fährt man mit einem spatenförmigen Messer bei geöffneter Seitenklappe *F* am Boden des Gusstroges entlang, wodurch die Gussdecke entfernt und zugleich die in der Klemme befestigten Dochtenden abgeschnitten werden. Alsdann drückt man durch Kurbel *C* die Kerzen aus den Formen heraus in die Klemmvorrichtung. Diese besteht im Wesentlichen aus zwei sich berührenden Latten, deren jede genau über der Mündung der Formen halbkreisförmige Rillen hat, so dass ringförmige Oeffnungen vom Durchmesser der Kerzen entstehen, in welche die letzteren eingedrückt werden und dadurch Führung erhalten. Die Latten lassen sich durch einen Excenter ein wenig von einander entfernen. Haben nun die Kerzen die nöthige Höhe erreicht — zwischen dem Ende des Dochtes an der Kerzenspitze und dem Boden des Gusstroges müssen mindestens 15 mm Raum bleiben — so werden die beiden Latten zur Berührung gebracht, so dass die fertigen Kerzen fest sitzen und zugleich den Docht für den nächsten Guss von den Spulen abgewickelt haben. Durch Herabdrücken der Pistons erlangen die Dochte die nöthige Spannung, worauf sofort ein neuer Guss erfolgen kann. Die Art des zu verarbeitenden Materiales erheischt natürlich Modifikationen bei dem hier ganz allgemein beschriebenen Kerzenguss. Diese sollen bei jeder Kerzensorte hervorgehoben werden.

Bis April 1893 befanden sich über die ganze Erde zerstreut 2700 solcher Maschinen im Betriebe.

Für den Guss der Talgkerzen gelten im Allgemeinen die oben gegebenen Vorschriften. Die Formen werden durch warmes Wasser gelinde angewärmt und dann der möglichst wenig über den Erstarrungspunkt erwärmte Talg in den Giesstrog gegeben. Das Kühlen muss äusserst langsam geschehen, weil sonst die Kerzen leicht Sprünge bekommen; dabei lässt man das Kühlwasser den Giesskasten nur in schwachem Strome passiren.

Das Formen der Wachskerzen.

I. Das Ziehen findet ausschliesslich in der Fabrikation von Wachsstöcken Anwendung. Der auf eine drehbare Trommel aufgewundene Docht wird durch eine kupferne Pfanne geleitet, in welcher Wachs zum Schmelzen gebracht wird, tränkt sich mit der geschmolzenen Masse (der Docht wird durch eine Oese am Boden der Pfanne entlang geführt), geht dann durch das Zieheisen, eine mit konischen Löchern versehene Metallscheibe von Kreis- oder Hufeisenform, und wird schliesslich nach dem Erstarren des Wachses wiederum auf eine drehbare Trommel aufgewunden. Der Docht wird zunächst durch die kleinste Oeffnung des Zieheisens gezogen, dann dieses auf die andere Seite der Pfanne gebracht und nun der Docht in umgekehrter Rich-

tung durch die Pfanne und die nächst grössere Oeffnung des Zieheisens gezogen. Mit dem Hin- und Herziehen wird so lange fortgefahren, bis der Wachsstock die gewünschte Stärke erreicht hat. Durch Zusatz von Fichtenharz oder Terpentin wird dem Wachs häufig eine grössere Geschmeidigkeit verliehen; ausserdem wird für billigere Fabrikate nur zu den letzten Zügen tadelfreies Rohmaterial verwandt.

Einen anderen Apparat zum Ziehen von Wachskerzen, den sich Gebr. Riess in München im Jahre 1868 patentiren liessen, veranschaulicht Fig. 91. In den Cylinder *a* werden weiche, knetbare Wachsklumpen *b* gebracht und mittelst des Stempels *c* durch das Mundstück *d* ausgepresst. Durch das Rohr *e* wird der Docht so eingeführt, dass er von der in Bewegung befindlichen weichen Wachsmasse genau konzen-

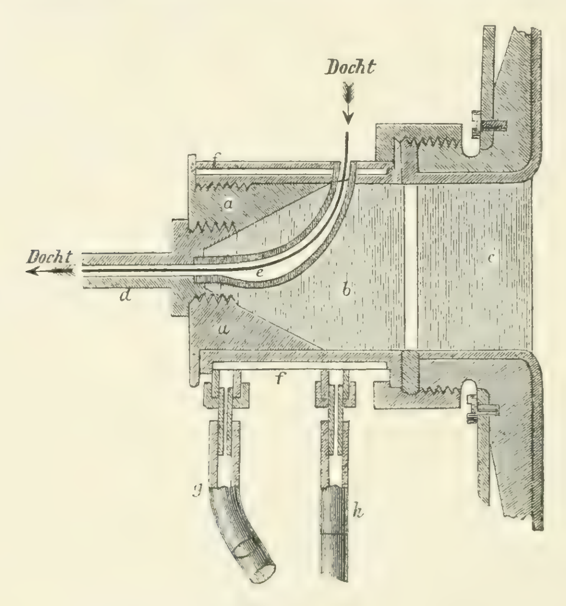


Fig. 91. Kerzenziehapparat von Gebr. Riess.

trisch umschlossen wird. Der Cylinder ist von einem Mantel *f* umgeben, in den während des Pressens durch *g* Dampf eingeleitet werden kann. Das Kondenswasser fliesst durch *h* ab. Der ausgepresste Wachsstock geht behufs schnellen Erhärtens direkt in kaltes Wasser.

Die so hergestellten Wachsstöcke werden zum Schluss in verschiedenen Formen auf Kartenblätter aufgewickelt, häufig auch geflochten, und bei besserer Waare mit Wachsornamenten oder Papierbildern etc. verziert.

II. Das Antragen und Ausrollen dient bei der Fabrikation der sehr dicken und (über 1 m) langen Kirchen- und Altarkerzen. Das Wachs wird in Kesseln auf dem Wasserbade angewärmt, bis es äusserlich gleichmässig erweicht erscheint, mit der Hand gut durchgeknetet und in warmes Wasser gelegt, darauf auf dem Presstisch mittelst des Pressbengels unter stetem Umkehren so lange durchgearbeitet, bis es eine völlig gleichmässige Beschaffenheit angenommen hat, und dann

bis zur Verarbeitung in warmem Wasser aufbewahrt, worin es aber noch nicht schmelzen darf. Das vom Wasser gut befreite („ausgequetschte") Wachs wird nun zu breiten Bändern verarbeitet, die um den Docht gewickelt und dann zu der cylindrischen Form gerollt, oder sofort zu einem Cylinder gerollt werden, der mit einem scharfen Lineal bis zur Mitte eingedrückt wird. In die entstandene Furche senkt man den getränkten Docht und rollt die Kerze nach dem Schliessen der Pfanne mit Wachs fertig. Zum besseren Aufstecken auf den Leuchter wird der gut beschnittenen Kerze am unteren Ende mit einem Holzdorn eine Vertiefung beigebracht, häufig auch eine Sicherung gegen das Ausbrechen in Gestalt eines Blechbandes.

III. Das Angiessen oder Anschütten. Man bedient sich hiebei eines hölzernen oder eisernen Reifens, der freischwebend aufgehängt und in horizontaler Ebene drehbar ist. An diesem sind 30 bis 40 Häkchen befestigt, woran die gut getrockneten Dochte aufgehängt werden. Unterhalb dieses Kranzes befindet sich die gewöhnlich flache Giesspfanne. Mit der linken Hand ergreift der Arbeiter nun den Docht, dreht ihn um seine Achse und giesst mit der rechten die vorher geschmolzene Wachsmasse aus einer sogen. Schapfe daran herunter. Sind sämmtliche Dochte angegossen, so werden sie umgekehrt an den Kranz gehängt und wiederum mit Wachs begossen. Diese Operation wird so lange fortgesetzt, bis die Kerzen annähernd die gewünschte Dicke haben, dann werden sie in vorher erwärmte Wolltücher gepackt und nun nach einander auf dem Rolltische mittelst des Rollbrettes in glatte cylindrische Formen gerollt. Es folgt das Fertiggiessen, das genau auf die eben beschriebene Weise geschieht, das Fertigrollen, das Beschneiden am unteren Ende mittelst eines scharfen hölzernen Messers und schliesslich das Formen der Spitzen durch Aufdrücken eines Metallhütchens. Zum Fertiggiessen wird das beste Wachs verwendet; trotzdem nehmen die Kerzen häufig eine gelbe Farbe an, so dass sie gebleicht werden müssen, zu welchem Zwecke man sie unter häufigem Benetzen mit Wasser längere Zeit dem direkten Sonnenlichte aussetzt.

IV. Das Giessen in Formen ist ohne Zweifel die praktischste Methode der Herstellung von Wachskerzen, obwohl der Guss ziemlich schwierig ist, weil das geschmolzene Wachs leicht in den Formen festklebt. Bei der oben beschriebenen Giessmaschine von Wünschmann hat man nach folgender Vorschrift zu verfahren. Die Maschine wird auf 62 bis 63° angewärmt und bleibt nach dem Eingiessen der Masse, die eine Temperatur von 65° haben muss, ungefähr 2 Minuten ruhig stehen. Sodann lässt man Kühlwasser von ungefähr 12° einfliessen, wobei darauf zu achten ist, das die Temperatur nicht über 19° steigt. Nach etwa $^3/_4$ Stunden lassen sich die Kerzen ausheben. Zweckmässig setzt man dem Wachs etwas Stearin zu, wodurch der Guss bedeutend glatter von Statten geht. Die gegossenen Kerzen brauchen nur gestutzt und mit einem wollenen Tuche polirt zu werden, um zum Versand fertig zu sein.

Zu Nachtlichten verwendet man eine Mischung von Wachs und Stearinsäure und tränkt damit den Docht.

Das Formen der Paraffinkerzen.

Die Paraffinkerzen sind die besten aller bisher fabrizirten Lichte. Sie haben ein schönes, weisses Aussehen und geben bei weitem die grösste Leuchtkraft. Ihre Herstellung geschieht ausschliesslich durch Giessen. Man verwendet zum Paraffinguss nach einem Uebereinkommen der bedeutendsten sächsisch-thüringischen Kerzenfabriken vom 14. März 1870 in Deutschland nur hartes weisses Paraffin unter Angabe des Schmelzpunktes. Dem Paraffin werden meist geringe Mengen (1 bis 2 %) von Stearinsäure zugegeben, um die Neigung des Paraffins zur Krystallisation aufzuheben. Reines Paraffin bildet beim Erkalten krystallisirte, undurchsichtige Anhäufungen in den Kerzen, wodurch diese ein fleckiges Aussehen erhalten. Durch den geringen Zusatz von Stearinsäure wird diesem Uebelstande vollkommen abgeholfen.

Das Paraffin wird in doppelwandigen Kesseln durch Dampf zum Schmelzen gebracht und so hoch angeheizt, dass es bei einer Temperatur zwischen 70 und 80° vergossen werden kann. Inzwischen wird die Giessmaschine durch einströmenden Dampf angewärmt, bis alle ihre Theile eine Temperatur angenommen haben, die der des schmelzenden Paraffins gleichkommt. Einen Anhalt für die Richtigkeit der Temperatur in der Maschine giebt das Hineinwerfen von Paraffinstückchen in den Giesstrog. Sobald diese zu schmelzen beginnen, hat man den Dampf abzustellen. Zum Ausgleich der Temperatur lässt man die Maschine etwa 1 Minute stehen.

Das Eingiessen des Paraffins soll rasch, jedoch ruhig geschehen, um das Herumspritzen zu vermeiden. Man giesst nach dem Füllen sämmtlicher Formen den Giesstrog noch bis zu einer Höhe von 15 mm voll wegen des Nachsaugens der Kerzen. Sofort nach dem Giessen füllt man den Kasten mit Kühlwasser und lässt die Maschine so lange ruhig stehen, bis die meiste überschüssige Wärme an das Wasser abgegeben ist, was etwa 10 Minuten erfordert. Dann füllt man den Kasten wiederum mit Kühlwasser von 10° und fährt etwa 1/2 Stunde lang in derselben Weise fort. Gegen Schluss der Abkühlung lässt man einen Strom kalten Wassers durch die Maschine cirkuliren. Noch während der Abkühlung, sobald sich die Gussdecke im Troge nicht mehr durchdrücken lässt, führt man ein dreieckiges Messer schnell über die Decke hin, wobei die Dochte der von dem vorhergehenden Guss in der Klemmvorrichtung steckenden Kerzen abgeschnitten werden. Die Klemmvorrichtung wird nun entleert. Ist die Gussdecke im Troge soweit erkaltet, dass sie bis auf den Grund eine wachsweiche Konsistenz angenommen hat, so trennt man zunächst die Decke von den Seitenwänden des Troges, und fährt dann mit dem viereckigen Ausstichmesser über den Boden des Giesstroges hin, wobei sich die Gussdecke aufrollt. Beim Abpassen des richtigen Zeitpunktes geht dieses Ausstechen ganz glatt vor sich; lässt man hingegen die Decke zu hart werden, so kann sie nur schwer herausgebrochen werden, was leicht die Formen beschädigt.

Das Ausheben der Kerzen aus den Formen darf nur nach vollständiger Abkühlung geschehen. Durch einen kurzen Druck an der Kurbel hebt man die Kerzen aus und windet sie in die geöffneten Klemmer; durch die eingelegte Sperrklinke werden sie am Zurückfallen verhin-

dert. Dann dreht man die Kurbel zurück, wodurch die Dochte die zum neuen Guss erforderliche Spannung erhalten. Beim Schluss der Arbeit lässt man die Kerzen in den Formen, um das Eindringen von Schmutz und Staub in dieselben zu verhindern. Man windet die Kerzen etwa um ein Drittel ihrer Länge aus den Formen heraus und führt sie dann wieder zurück, um das Festkleben an den Formenwandungen zu verhindern.

Die Paraffinkerzen aus den sächsisch-thüringischen Fabriken zeigen Schmelzpunkte zwischen 53—56°. Sie führen die Bezeichnungen: „Paraffin-" (53°), „Brillant-" (54°), „Krystall-" (54—56°) Kerzen. Ein besonderes Fabrikat sind die bei 60—61° C. schmelzenden „Saloneiskerzen" der Kerzenfabrik Waldau. Zu Weihnachtsbaumkerzen dient auch das Paraffin von 54° Schmelzpunkt. Gelbliches Paraffin wird zu „Naturelkerzen" verarbeitet.

Das Formen der Stearinkerzen.

Auch Stearinkerzen werden ausschliesslich gegossen, im Allgemeinen in derselben Weise wie die Paraffinkerzen, nur arbeitet man nicht in der Hitze, sondern gerade bei der Erstarrungstemperatur des Materials. Das Stearin wird in, mit Rührwerk versehenen, Gefässen geschmolzen und unter Umrühren langsam abgekühlt. In Folge von Unterkaltung bleibt das Stearin bis unter seinen Erstarrungspunkt flüssig und erfährt erst eine Steigerung der Temperatur, wenn die Masse zu erstarren beginnt. Zum Gusse lässt man die Abkühlung so weit vorschreiten, dass das Stearin einen dünnen Brei bildet. Die Maschine wird mit Dampf auf 52° angewärmt und nach dem Gusse mit Kühlwasser von 22 bis 27° beschickt. Die Kerzen lassen sich dann leicht aus den Formen entfernen und erhalten ein sehr schönes Aussehen.

Je nach der Reinheit, der Farbe und der Härte des Materials werden unterschieden: „Primakerzen" (52—54°), „Sekundakerzen" (48—50°) und „Tertiakerzen" (46—47°).

Mischkerzen.

Gegenwärtig verarbeitet man eine Mischung aus 60 % Paraffin und 40 % Stearin, die dem Stearin sehr ähnlich ist; eine andere übliche Mischung besteht aus 80 % Paraffin und 20 % Stearin. Das Giessen ist dem der Stearinkerzen in allen Punkten ähnlich. Die Maschine wird auf 60° angewärmt, die auf 62° angewärmte Masse eingegossen und Kühlwasser von 20 bis 22° eingelassen. Die Kerzen lassen sich so ganz leicht aus den Formen heben.

Walrathkerzen.

Walrath wird, wie erwähnt, heute nur noch in England zu Luxuskerzen verarbeitet. Das reinste Material, das durch Umkrystallisation aus Alkohol erhalten werden kann, zeigt blätterig-krystallinisches Gefüge bei schön alabasterartig durchscheinender Weisse. Sein Schmelzpunkt liegt bei 44 bis 45°; der Siedepunkt bei 360°. Für den Kerzenguss ist es zweckmässig, dem Walrath die krystallinische Struktur durch Beimischung von 3 % reinsten Wachses oder Paraffins zu nehmen. Der Guss ist dem der Stearinkerzen ähnlich, nur wird er bei 60° aus-

geführt. Das Walrath schwindet beim Erkalten ausserordentlich, so dass für genügenden Materialvorrath im Gusstroge zu sorgen ist.

Ueber Naphtalichte, wie sie in der Petersburger Fabrik von K. L. Miller hergestellt werden, macht Rudnetzky (D. 276. 563) folgende Angaben: Erdöl hat die Eigenschaft, auf geringen Zusatz von Fettseife zu einer gallertartigen Masse zu erstarren. Die Bereitung des Kerzenmaterials erfolgt nach einer der beiden folgenden Vorschriften:

1. Ein bestimmtes Gemenge von Erdöl, Fettsäure, wässserigem Ammoniak und gewissen Ammoniaksalzen wird unter starkem Rühren gekocht.

2. Eine bestimmte Menge Ammoniakgas wird in eine Lösung von Fettsäure in Erdöl geleitet und eine bestimmte Menge Wasser zugesetzt, worauf das Ganze unter Umrühren gekocht wird. Von Einfluss auf die Zusammensetzung des Kerzenmaterials sind ausser den Mengenverhältnissen der angewandten Stoffe die Temperatur und die Dauer des Kochens, ausserdem auch das Material des Kessels. Am besten haben sich emaillirte eiserne Gefässe französischen Fabrikats bewährt.

Solche Naphtakerzen sind minderwerthig gegen die aus anderem Materiale bestehenden: das Erdöl verflüchtigt sich und verbreitet einen unangenehmen Geruch; die Kerzen sind unansehnlich, die Oberfläche wird bald gelb und bekommt trübweisse Flecken. Gegen die Verflüchtigung des Erdöls ist ein Ueberzug von Bernstein- oder Kopallack in Vorschlag gebracht. Das Mittel ist jedoch zu theuer und ausserdem auch nicht von dauernder Wirkung, wie Rudnetzky nachwies. Naphtalichte, die aus 65 % Stearinsäure, 30 % Erdöl, 4 bis 5 % Wasser, 0,8 % Ammoniak hergestellt waren, enthielten nach einem Monat: 82 bis 85 % Stearinsäure, 10 bis 12 % Erdöl, 4,5 bis 5 % Wasser, 0,6 bis 0,75 % Ammoniak. Der grössere Theil des Erdöls hatte sich also in dieser verhältnissmässig kurzen Zeit verflüchtigt.

Alle durch Guss in den Giessmaschinen hergestellten Kerzen bedürfen zu völliger Fertigstellung nur des Stutzens und Glättens des unteren Endes. In grösseren Fabriken wird das Stutzen mit der Kreissäge ausgeführt; bei dickeren Kerzen wird ausserdem häufig das untere Ende in einfachen Fräsmaschinen konisch abgedreht. Mit Hülfe neuerer Konstruktionen (Price, Claret, Wünschmann, D.R.P. 57473) erhält man diese konischen Enden, die zugleich mit einem Wulste versehen sind, gleich beim Gusse der Kerzen. Neuerdings sind Kerzen mit gerippter oder schraubenförmiger Oberfläche sehr in Mode gekommen. Für beide Arten stellt Wünschmann geeignete Formen her. Die schraubenförmigen Kerzen lassen sich bei einer gewissen Steilheit des Gewindes dem Schraubengange folgend aus den Formen herausdrehen, andernfalls müssen sie in zerlegbare Formen gegossen werden. Auch für die sogen. Hohlkerzen, die rings um den Docht mehrere Längskanäle enthalten, hat Wünschmann besondere Giessmaschinen konstruirt.

Man färbt die Kerzen heute fast durchweg mit organischen Farbstoffen, nur noch selten mit Mineralfarben, die häufig giftig sind und deren Asche ausserdem den Docht verstopft und so schlechtes Brennen herbeiführt.

Um die gasförmigen Verbrennungsprodukte auf derartige giftige Bestandtheile zu untersuchen, schlägt Vohl (D. 177. 291) beistehenden Apparat vor (Fig. 92).

Die von einem Aspirator *H* angesogenen Gase durchstreichen eine Anzahl von Absorptionsgefässen, in denen ihre einzelnen Bestandtheile festgehalten werden. Die Kugel von *A*, sowie *B* und *C* sind mit loser Baumwolle gefüllt, welche die leicht verdichtbaren Verbrennungsprodukte zurückhält, in *D* soll sich das entstandene Wasser sammeln, dessen Reaktion durch einen Streifen blauen Lackmuspapiers geprüft werden kann, *E* enthält einen mit etwas Bleihyperoxyd schwach gebräunten Baumwollpfropfen, *F* Kalilauge, *G* Curcuma- oder rothes Lackmuspapier. Während verdampftes Quecksilber und Blei schon in der Kugel

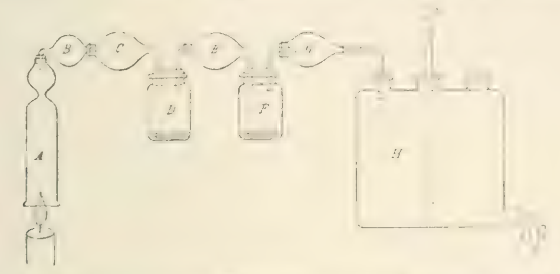


Fig. 92. Vohl's Apparat zur Untersuchung von Verbrennungsprodukten.

von *A* bleiben würden, geht vorhandene schweflige Säure bis nach *D* und *E*, färbt das Lackmuspapier und entfärbt das Bleisuperoxyd unter Bleisulfatbildung; Ammoniaksalze endlich würden in *F* zersetzt und in *G* nachgewiesen werden. Nach vollendeter Verbrennung spült man sich in *A* etwa vorfindende Beschläge ab und prüft sie qualitativ und event. auch quantitativ auf Blei und Quecksilber, während es zur quantitativen Bestimmung der schwefligen Säure sich empfiehlt, das Bleisuperoxyd in dem Wasser von *F* zu suspendiren; dann entfernt man aus dem entstandenen Bleisulfat mit Salpetersäure den Rest des Hyperoxydes, filtrirt das Sulfat, trocknet und wägt. Die Dochtasche enthält nichtflüchtige Metalle wie Chrom und Eisen.

Das Verhältniss der Leuchtkraft und des Leuchtwerthes verschiedener Kerzensorten ergiebt sich aus folgender von Grotowsky (Z. B. H. S. **24**. 398) herrührenden Zusammenstellung:

6er Kerzen per 1/2 kg-Packet		Lichtstärke	Leuchtkraft bei gleichem Material-verbrauch	Leuchtwerth unter Berücksichtigung der Lichtstärke
Paraffinkerze I 60° C.	fein weiss	1000	1000	1000
„ II 58 „	fein weiss	1000	960	963
„ III 56 „	fein weiss	1000	920	923
„ IV 54 „	fein weiss	1000	890	992
„ V 52 „	weiss	1000	870	1158
„ VI 50 „	gelb	894	760	1155
Kompositionskerze 45° C. (1/3 Stearin, 2/3 Paraffin 49° C.)	weiss	904	850	1039
Stearinkerze		777	830	645
Wachskerze		793	840	301
Talgkerze		872	730	697

und noch genauer aus Versuchen von Bunte und Scheithauer (J. Gasbel. 1888. 402), deren Ergebnisse die folgende Tabelle ausdrückt:

Kerzensorten	Kerzenmaterial		Chemische Zusammensetzung	Mittlere Leuchtkraft Hefnerlichte	Materialverbrauch pro Stunde n. H.-L.	1 kg Material liefert H.-L.-Stunden
	Schmelzpunkt	Erstarrungspkt.				
	° C.	° C.				
A. Stearinkerzen.						
A. Motard & Co., Berlin, Prima	54—55	56—55	99,17% Stearin u. 0,83% unverseifbar	1,09	7,868	127,0
Dieselben, Sekunda . .	46—47	50	98,88% Stearinsäure u. 1,12% unverseifbar	1,11	7,704	129,8
Dieselben, Tertia . . .	46—48	50—46	98,34% Stearinsäure u. 1,66% unverseifbar	0,91	9,581	104,4
Overbeck & Sohn, Dortmund, Prima (Adlerkerzen)	50—51	51,5—50,5	—	1,23	7,835	127,6
Overbeck & Sohn, Dortmund, Sekunda . . .	47—49	48—47	—	1,28	7,387	1354,
J. G. Siegert & Sohn, Neuwied, Prima (Millykerzen)	55—56	58—57	—	1,79	6.088	164,2
Victor Hähl & Co., Ruprechtsau bei Strassburg, Krone	56—57	58—57	—	1,30	8,097	123,4
Victor Hähl & Co., Ruprechtsau bei Strassburg, Prima	54—55	56—55,5	—	1,13	8,711	114,8
Stettiner Kerzen- u. Seifenfabrik, Stettin, Prima (Stettiner Adlerkerzen)	50—51	53,5	—	1,24	7,722	129,5
Münzing & Co., Heilbronn, Prima	51,5—53	58—56	—	1 32	7,848	127,4
B. Paraffinkerzen.						
A. Riebeck'sche Montanwerke, A.-G., Halle a. S., (Brillantparaffinkerzen)	56	54	97,8% Paraffin und 2,2% Stearin	1,35	6,273	159,4
C. Kompositionskerzen.						
A. Riebeck'sche Montanwerke, A.-G., Halle a. S.	47—48	44	63,33% Paraffin und 36,67% Stearin	1,23	6,939	144,1

Da gegenwärtig der Preis der Paraffinkerzen nur etwa 80% von dem der Stearinkerzen I beträgt und man das Preisverhältniss

zwischen Kompositionskerzen und Stearinkerzen II wie 75 : 90 annehmen kann, berechnen sich hienach die Kosten für gleiche Lichtmengen:

bei	Paraffinkerzen		Kompositionskerzen		Stearinkerzen
wie	503	:	578	:	775

Literatur. Sedna, Das Wachs und seine technische Verwendung. Wien, Pest und Leipzig 1886. — Engelhardt, Handbuch der Kerzenfabrikation. Wien, Pest und Leipzig 1887. — Stohmann, Art. „Kerzenbeleuchtung" in Muspratt's Chemie in Anwendung auf Künste und Gewerbe. 4. Aufl. 5. 101. — W. Scheithauer, Die Fabrikation der Mineralöle und des Paraffins aus Schweelkohle, Schiefer etc., sowie die Herstellung der Kerzen und des Oelgases. Braunschweig 1895. — Marazza, Die Stearinindustrie, deutsch von C. Mangold. Weimar 1896.

Erdöl.

Geschichtliches. Das Erdöl, im rohen Zustande eine ölige, dunkle Flüssigkeit, die auch unter dem Namen Steinöl, Bergöl, Petroleum, Naphta [1]) geht, findet sich an vielen Orten der Erde. Hauptsächlich in sedimentären Gesteinen und in allen geologischen Formationen oberhalb der archäischen Gruppe, also vom Silur und Devon an bis zum Tertiär und selbst bis zum Alluvium hin, tritt es theils freiwillig, oft in Gemeinschaft mit Salzquellen, aus dem Boden, theils durchtränkt es Spalten und Poren durchlässiger Gesteinsarten. Wo undurchlässige Schichten darüber lagern, steht das Oel oft unter so hohem Druck, dass es bei Durchtreibung von Bohrlöchern mit grosser Gewalt daraus zu Tage tritt. Frisch aus dem Boden kommend, enthält es grössere Mengen leicht flüchtiger bis gasförmiger Bestandtheile, vielfach so reichlich, dass dieselben auch eigene Erdgasquellen bilden. Aeltere Ablagerungen in den oberen Erdschichten sind durch Abdunsten der flüchtigeren Antheile und die oxydirende Wirkung des atmosphärischen Sauerstoffs zu einem pechartig zähen Rückstande, dem Erdpech, Bergtheer oder Asphalt (πισσασφαλτος der Alten) umgewandelt. Diese bituminösen Bodenerzeugnisse sind den Anwohnern meist seit frühester Zeit bekannt gewesen und wurden von denselben je nach der Höhe ihrer Kulturstufe zu den verschiedensten Zwecken verwendet. So soll nach der Bibel Noah seine Arche mit Asphalt gedichtet, Naphta beim Bau des Thurmes von Babel zur Mörtelbereitung gedient haben. Bei der Einbalsamirung der Leichen im alten Aegypten war die Naphta ein wesentlicher Hülfsstoff, und die alten Schriftsteller, wie Josephus, Plinius, Dioscorides u. A., berichten, dass das Bitumen zu ihrer Zeit als Arznei verwandt wurde. Nach Plutarch's Zeugniss leuchtete rohe Naphta Alexander dem Grossen auf seinen nächtlichen Heimwegen, nach Diodor benutzte man in Babylon Asphalt als Brennmaterial. Posidonius wusste, dass man dunkle Naphta statt Oeles in Lampen brennen könne, Plinius bestätigt das von dem „sicilianischen Oele", das in Aggrigent eignen Quellen entströme.

Fundstätten. Europa. Das älteste deutsche Vorkommen von Erdöl, bei Tegernsee in Bayern, findet sich schon 1430 erwähnt. Inmitten einer dem hl. Quirinus geweihten Kapelle entquoll das Oel freiwillig einem Brunnenschacht und wurde von den Geistlichen als Heilmittel für Mensch und Vieh an die Umwohner vergeben. In unserem Jahrhundert fand dort eine kurze Zeit lang bergmännische Gewinnung des Oeles statt, das zuerst 1820 durch Buchner, dann 1830 durch v. Kobell (A. 26. 234) untersucht wurde und sowohl an niedrig siedenden und gasförmigen Kohlenwasserstoffen, als auch an fertig gebildetem Paraffin besonders reich ist. Ausdehnung und Ergiebigkeit dieser Lagerstätte ist nicht bedeutend. — Im Elsass finden sich zwei getrennte Lager, das kleinere oberelsässische bei Altkirch im Illthale und das grössere unterelsässische, das in den Kreisen Hagenau und Weissenburg sich über ein Gebiet von 400 qkm erstreckt und bei Pechelbronn, Biblisheim, Ohlungen, Surburg

---

[1]) Das Wort „Naphta" ist entweder von dem persisch-medischen nafata = ausschwitzen abzuleiten (Höfer, nach Asiat. Journ. XIII. 124) oder von dem hebräischen nephtar oder nephtoj = Vergebungs- oder Versöhnungsort (Veith, Das Erdöl und seine Verarbeitung, nach Nerutscheff, Die Natur, 1876).

reichhaltige Aufschlüsse enthält. Dasselbe wird bereits 1498 urkundlich erwähnt, auch lässt der Ortsname Pechelbronn auf langes Bekanntsein des Oelvorkommens schliessen. 1735 wurde auf Veranlassung des griechischen Arztes Eirini d'Eyrinys der erste Tiefbauschacht in Pechelbronn herabgeführt, seitdem wird dieses reichste deutsche Lager regelmässig bergmännisch betrieben. Neuere Bohrungen in diesem Bezirke haben wieder von neuem lohnende Aufschlüsse ergeben (Venator, Z. Ing., **1892.** 47), ausserdem auch das Vorhandensein zahlreicher ölführender Schichten auf der Ostseite des Rheinthals, längs Schwarzwald und Odenwald erkennen lassen (Jasper, Chem. u. techn. Z. **1891.** 332). — Das hannover'sche Vorkommen erstreckt sich in dem Gebiete zwischen Verden, Hannover und Braunschweig mit Gewinnungsorten in Sehnde, Wietze, Hänigsen, Oedesse etc. Schon seit drei Jahrhunderten wird hier Oel in Gruben (Theerkuhlen, Fettlöcher) gewonnen, in denen man es sich ansammeln liess, um es dann auszuschöpfen und für Schmierzwecke zu verwenden. Die grossen amerikanischen Erfolge des Jahres 1859 veranlassten auch hier Bohrungen, die aber erst 1881 die erste sprudelnde Quelle in Oedesse (nun Oelheim) erzielten. Die hiedurch zu grosser Höhe angefachten Hoffnungen auf reiche Ausbeuten fanden nicht die entsprechende Befriedigung, doch sind wiederholt neue Quellen erschlossen (so erst noch 1886 und 1888 bei Wietze) und findet regelmässige Ausbeutung des Lagers statt. — Ausserdem ist in Deutschland Erdöl gefunden worden in Holstein, Westphalen, im Taunus, der Provinz Sachsen (Wettin und Löbejün), Salzburg.

Reich und ausgedehnt ist das Erdölgebiet der Karpathen, das sich in einer Breite von etwa 20 km durch ganz Galizien hinzieht, mit Ausläufern nach Mähren und Oesterreichisch-Schlesien, Ungarn, durch die Bukowina nach Rumänien und nach dem Gouvernement Kielce in Russisch-Polen. Nachdem das Vorhandensein des Erdöles und besonders der Gasquellen schon lange bekannt gewesen, benutzten nach Gintl seit 1771 die Bauern im jetzigen Oelfelde von Sloboda-Rungurska zuerst den Erdtheer als Schmier- und Viehheilmittel; 1788 untersuchte Winterl eine Probe ungarischen Erdtheers. Joh. Mitis und Jos. Hecker, die zwischen 1810 und 1817 bei Boryslaw schürften, stellten zuerst aus diesem Material ein durch Destillation gereinigtes und für Leuchtzwecke brauchbares Oel her. Sie schlossen auch 1817 mit der Stadt Prag, deren Magistrat ihr Fabrikat günstig beurtheilt hatte, einen Vertrag auf Lieferung von 300 Centnern à 34 fl. für die städtische Strassenbeleuchtung. Doch scheiterte die Erfüllung und damit das ganze Projekt in Folge verspäteter Lieferung und man beschränkte sich einstweilen wieder auf Verarbeitung des Oeles für Schmierzwecke. Erst 1855 wurde durch Lukasiewicz im allgemeinen Krankenhause zu Lemberg mit destillirtem galizischen Oele eine Beleuchtung in grösserem Maassstabe zur Ausführung gebracht. Oelgewinnungsorte in Galizien sind heute: Boryslaw, Sloboda-Rungurska, Bolz, Vietrzno, Vastova, Kryg, Lipinki, Krusno, vor allen aber Schodnica, wo man seit der im Jahre 1894 begonnenen rationellen Bearbeitung eines zweiten, tieferen Oelhorizonts bei ca. 300 bis 450 m Teufe zu so grossen Ausbeuten gelangt ist, dass man den Bedarf der ganzen österreichisch-ungarischen Monarchie mit galizischem Erdöle decken zu können hofft. Auf dem dortigen Jakobsschachte wurde am 27. August 1895 bei 302 m Tiefe ein Oellager angefahren, welches einen sofortigen Oelauswurf von ca. 5000 Barrels Oel in den ersten 36 Stunden verursachte und nach mühsamer Bewältigung des Ausbruches bei der Wiedereröffnung des Schachtes eine Ausbeute von 10 000 Meterctr. in den ersten 24 Stunden des Betriebes gab (Urban, Ch. Techn. Ztg. **1895.** Nr. 19). In Rumänien, wo als Gewinnungsorte Matitza, Colebasch, Serada, Chiojda, Plojeschti, Valeburga in der Walachei und Mojanestin in der Moldau zu nennen sind, ist an vielen Stellen der Boden so von Oelgasen durchdrungen, dass man nur Löcher zu graben braucht, um darin helle Flammen entzünden zu können (Taulus Barladu, Ang. Ch. **1889.** 606).

Der in Ungarn (im Gebiete von Buch, Zemplin, Ungh-Berg bis in die Marmaros) und nach Siebenbürgen sich erstreckende Petroleumzug wird heute nicht ausgebeutet, ebenso wenig die übrigen österreichischen Vorkommen (in Nieder-Oesterreich, Kärnthen, Tirol [Seefeld], Kroatien, Dalmatien und an der Militärgrenze).

Nur von lokaler Bedeutung sind Fundstätten in Frankreich (Gabian, Dép. Hérault [Ann. industr., April **1888**]), Spanien, Italien (in der Emilia, im Pescarathale in den neapolitanischen Abruzzen und im Lirithale, Provinz Terra di Lavoro, im Distrikte von Gaeta [v. Ernst, Z. d. österr. Ing.- u. Architekt.-Vereins **1893.** 261]), Sicilien, England (Northwich [Soc. ch. J. **7.** 701] und

Somerset [Ch. Ztg. **1894.** 178, 392]), Schottland (Broxburn [Steuart, Soc. ch. J. **6.** 128]), Irland (Greenisland bei Belfast [Ch. Z. **1893.** 337]) und auf der Insel Zante.

Europas Haupterdölgebiet, sowohl durch sein Alter wie durch die Leichtigkeit und Massenhaftigkeit des Ertrages hervorragend, ist das kaukasische. Auf der von Westen her in das Kaspische Meer hineinragenden Halbinsel Apscheron im Gebiete der Stadt Baku entquellen dem zur Tertiärformation gehörigen Boden seit Jahrtausenden reiche Erdöl- und Erdgasquellen, schon vor Beginn unserer Zeitrechnung von den Umwohnern zu heiligen Feuern entzündet und weit und breit hoch verehrt. Dieser Feuerdienst hat sich mit nur einmaliger Unterbrechung (durch Zerstörung des Tempels unter Heraclius) durch alle Zeiten bis in die achtziger Jahre unseres Jahrhunderts hinein erhalten und erst dann erlosch auf das Gebot der russischen Regierung das heilige Feuer im letzten Tempel von Surakhani nun wohl für immer. Den noch wohl erhaltenen Tempel selbst besuchte und beschrieb C. Engler im Jahre 1885 (D. **260.** 338). Ueber die Benutzung des dortigen Erdöles berichtet Marco Polo (13. Jahrh.), der von Baku erzählt, es entspringe daselbst reichlich ein Oel, das nicht zur Nahrung, aber zum Brennen oder zum Einschmieren räudiger Kameele dienlich sei; es werde auf Kameelen in die Umgegend und selbst bis nach Bagdad hin verschickt. Er beschreibt auch eine Springquelle, mit deren Ertrag an Naphta — wie auch heute noch in Russland vornehmlich das Rohöl bezeichnet wird — man in einer Stunde 100 Schiffe habe beladen können. Nach Reinegg existirten zu Ende des vorigen Jahrhunderts 25 offene Brunnen, die man mit Schlauchkübeln entleerte; von der noch bis in die sechziger Jahre dieses Jahrhunderts gebräuchlichen primitiven Art der Gewinnung und Beförderung giebt Rossmässler eine anschauliche Schilderung. Noch am Anfange dieses Jahrhunderts waren die Einkünfte aus dem Handel mit Naphta Regalie des Chans von Baku, nach Einverleibung des Chanats in Russland (1813) erklärte man die Naphtabrunnen enthaltenden Plätze für Reichsdomänen (1820), die bis 1872 theils durch die Regierung selbst, theils durch Pächter ausgenutzt wurden. Mit Beginn des Jahres 1873 wurde dieses Pachtsystem aufgehoben, die Ländereien meistbietend verkauft und nur noch eine Accise von der geförderten Naphta erhoben, was aber auch 1877 aufhörte. Seitdem wird die Förderung durch einzelne Unternehmer und Gesellschaften betrieben. Die Naphtagewinnung blieb sich in der Zeit nach der Einverleibung durch Russland ziemlich gleich, man schöpfte ca. 250000 Pud[1]) pro Jahr aus den Brunnen von Balakhani bei Baku. Als dann nach Errichtung der ersten Destillation 1859 die Nachfrage nach Rohmaterial stieg, veranlasste der Generalpächter Mirzoëff (1869) die erste Bohrung nach amerikanischem Muster. Nun vermehrte sich die Naphtaproduktion bis 1872 schon auf 1½ Millionen Pud[1]) und ist seitdem von Jahr zu Jahr rasch gestiegen. Hauptsitz der mächtig emporgewachsenen Industrie ist noch heute die Stadt Baku, in deren Nähe auf einer Fläche von nicht mehr als 5 Quadratwerst (5,7 Quadratkilometer) in der Ebene von Balakhani-Sabuntschi und Bibi-Eybat die heute hauptsächlich ausgebeuteten Fundstätten sich befinden. Neben dem, immer noch erst zum kleineren Theile seiner Leistungsfähigkeit angebauten, Bezirk von Apscheron finden sich reiche Oelvorkommen im ganzen Gebiete des Kaukasus, in den Gouvernements Elisabethpol, Tiflis, Daghestan, dem Gebiete des Terek (Grosnij), dem Distrikt von Kuban, ferner im Ssamara'schen und Simbirsk'schen Gebiete an der Wolga, sowie im Gouvernement Taurien (mit bedeutenden Oelfeldern bei Kertsch in der Krim). Auch nach Osten setzen sich die Lager fort, durch das Kaspische Meer hin, dessen Oberfläche mit Naphta bedeckend, während unterseeischen Quellen Gase entströmen, die sich bei ruhigem Wetter auf dem Wasser entzünden lassen (Redwood, Soc. ch. J. **4.** 70; Engler, D. **260.** 347). Die Insel Tscheleken am S.O.-Ufer des Kaspischen Meeres besitzt Erdölvorräthe, und in den transkaspischen Provinzen Ferghana und Turkistan, sowie auch an der Uchta im Gouvernement Archangel sind ebenfalls welche vorhanden. Doch macht die Produktion von der Halbinsel Apscheron 99% der gesammten in Russland gewonnenen Erdölmenge aus.

Asien hat Erdöl an der Petschora in Sibirien, in Persien, Belutschistan (Khatum) (Soc. ch. J. **7.** 699) und Pendschab, in Ostindien am Euphrat sowie im Wazirilande, nahe dem Khyberpasse (Marvin, Soc. ch. J. **9.** 441), auf Sumatra und Java; jedoch nur in untergeordneter Menge oder in erst kürzlich bekannt ge-

---

[1]) 1 Pud = 16,38 kg.

wordenen Lagern. So ist eine Verwerthung der z. B. in Persien, wie es heisst, sehr reichlich vorhandenen Schätze noch nicht im Gange, während die Lager der Sundainseln seit einigen Jahren mit steigendem Erfolge bearbeitet werden. Von China berichten die ältesten Nachrichten über Petrolquellen und Gasbrunnen; Bohrlöcher, zur Erschliessung von Soolquellen bis zu 1000 m hinabgetrieben, gaben zugleich Gase, die zur Heizung und Beleuchtung dienten und noch dienen (Höfer). — In Japan sind sehr alte Tagbaue und Brunnen bekannt; die japanische Geschichte erzählt davon nach Jinzoo Adachi (im Americ. Manuf., s. J. D. Weeks, Mineral resources of U. St. f. 1888): „Im siebenten Jahre von Tenji-Tenno, dem 39. Kaiser (668 A. D.) überreichte eine Provinz von Koshi (jetzt Echigo, Etchiu etc.) dem Kaiser ein Wasser und eine Erde, die wie Holz und Oel brennbar waren.“ Das ist anscheinend die erste Erwähnung von Erdöl und Kohle im japanischen Reiche. Die in einfachster Weise durch Schachte mit Handarbeit betriebenen Oelfelder der Provinzen Echigo, Tortoomi, Ugo, Shinano, Ishicari produzirten in den Jahren 1874—1884 nach der genannten Quelle:

1874	123156 Kwan[1]	1878	756812 Kwan	1882	820589 Kwan
1875	193208	1879	992621	1883	866377
1876	316212	1880	1078954	1884	1139624
1877	404560	1881	708954		

Ein altes Handelsprodukt ist das Erdöl von Birmah in Hinderindien. Die Lager an den Ufern des Yenangyoung (Erdölbach), einem Nebenflusse des Irrawaddy, versahen schon in alten Zeiten Birmah und einen Theil Indiens mit dem (nach dem Verschiffungsorte) sogen. Rangoon-Oele für Beleuchtungszwecke. Nach Symes schöpfte man 1765 aus 500 Brunnen 90900 Tonnen, ein Jahrhundert später betrug die Ausfuhr nur noch den neunten Theil (Höfer). Auch weiter nach Norden, in Aracan und auf den dazu gehörigen Inseln werden jetzt Oellager ausgebeutet. Die äusserst einfache Arbeitsweise, deren man sich dabei noch bedient, beschreibt Redwood (Soc. ch. J. 9. 361, nach F. Nötling's offiz. Bericht von 1889).

Hervorragende Bedeutung für die gesammte Erdölgewinnung und -Industrie besitzen die Lager in den Vereinigten Staaten von Amerika. Wie man aus alten in Pennsylvanien und Ohio aufgedeckten Schächten schliesst, scheint hier schon vor der Zeit der Indianer, denen bergmännischer Betrieb unbekannt ist, Erdölgewinnung stattgefunden zu haben. Die erste geschichtlich beglaubigte Nachricht über eine Oelquelle im Staate New-York enthält ein Brief des Franziskanermönches de la Roche d'Allion von 1629. Montcalm beobachtete (1755), dass die Seneca-Indianer in der Nähe des Alleghanyflusses bei religiösen Ceremonien das auf dem Wasser schwimmende Petroleum zu grossen Feuern entzündeten. Zu Ende des vorigen Jahrhunderts kannte man schon viele Quellen in Ohio, West-Virginia und Kentucky und verkaufte das daraus gesammelte „Seneca- oder Genesseeöl“ weithin als Mittel gegen rheumatische Schmerzen. Man sammelte das Oel von der Wasserfläche durch Eintauchen von Wolldecken, die sich vollsogen und ausgewunden wurden, oder man warf mehrere, durch flache schmale Gerinne mit einander verbundene Gruben aus und schöpfte das Oel daraus mit grossen Löffeln ab (Höfer). Wiederholt quoll Erdöl unerwartet bei der Bohrung von Salzquellen aus grösserer Tiefe mit herauf[2]), vielfach so reichlich, dass man es nicht bergen konnte und die überfliessenden Mengen bei unvorsichtiger Entzündung verheerende Feuersbrünste veranlassten. 1854 untersuchte B. Sillimau das Erdöl und stellte durch Einführung der fraktionirten Destillation und der Schwefelsäurereinigung die noch geltenden Grundsätze für die Verarbeitung desselben fest. Die Ende 1854 zur Ausführung dieses Verfahrens gegründete Rock Oil Company erzielte jedoch wegen der hohen Rohölpreise und der Konkurrenz der nach Gessner's Vorgange Leuchtöl aus Schiefer und Kohlen destillirenden Fabriken zunächst keine Erfolge. Als es aber am 27. August 1859 E. L. Drake, dem Direktor der oben erwähnten Rock Oil Company, glückte, bei Titusville in Pennsylvanien durch einen artesischen Brunnen Oelmengen von 400 Gallons[3]) per

[1]) 1 Kwan = 3,78 kg.

[2]) So entströmte einem 1814 am Muskingumflusse auf 475′ herabgebrachten Bohrloche neben der Salzsoole Erdöl mit grossen Gasmengen periodisch, in Pausen von 2 bis 4 Stunden je 30 bis 60 Gallons auf einmal.

[3]) 1 Gallon = 3,79 l.

Tag zu erbohren, gelangte unter völliger Verdrängung der anderen Mineralöle die Destillation von Leuchtöl aus Petroleum rasch zu allgemeiner Einführung. Von diesem Tage beginnt die reissend fortschreitende Entwickelung der Erdölindustrie, nicht nur in Amerika, sondern, nachdem die allgemeine Aufmerksamkeit einmal auf diesen billigen Leuchtstoff hingelenkt war, auch an allen europäischen Fundstätten. Die gesteigerte Nachfrage, sowie die Auffindung einer ganzen Reihe weiterer Oelquellen in der Nähe dieser ersten veranlasste in der Zeit des nun die ganze Bevölkerung aufregenden „Oelfiebers" in schnellster Folge die Anlage unzähliger Bohrlöcher, von denen neben vielen erfolglosen einzelne bis dahin ganz ungeahnte Erträge gaben. So Funk's „überfliessender Brunnen" mit 300 Fass[1]) täglich, Philipp's Brunnen gar mit 3000 Fass per Tag, beide 1861 aufgefunden. Das so enorm gesteigerte Angebot erzeugte dann wieder eine schwere Krisis, die nur langsam in den nächsten Jahren überwunden wurde (Höfer). Die seitdem wieder fast dauernd gestiegene Rohölproduktion hat noch heute ihren Mittelpunkt in den Staaten Pennsylvanien und New-York, in denen die Bezirke Alleghany, Bradford, Warren, Venango, Butler, Beaver, Kave und Washington hauptsächlich von Bedeutung sind. Der lange Zeit produktivste Bradford-Distrikt umfasst im Ganzen eine Fläche von etwa 133 Quadratmeilen (engl.)[2]), wovon 121 auf das eigentliche Bradford-Oelfeld entfallen. Seit 1874 in dauernder Ausbeutung gab er im Dezember 1878 mit 23700 Barrels durchschnittlicher Tagesleistung etwa $^5/_7$, 1880 mit 63000 Barrels pro Tag sogar $^7/_8$ der ganzen pennsylvanischen Rohölförderung. Die von diesem einen Distrikt bis zum Januar 1885 gelieferte Gesammtausbeute wird auf 109 Millionen Barrels geschätzt. Nachdem neuerdings die Leistungsfähigkeit dieses Distrikts nachgelassen, sind an seiner Stelle andere mit grossen Erfolgen hervorgetreten, wie besonders der Washington-Distrikt, in dem aus einem einzigen Bohrloche lange Zeit 600 bis 700 Barrels täglich emporquollen, während ein anderes sogar während der ersten Woche nach seiner Fertigstellung die kolossale Leistung von 3600 Barrels in je 24 Stunden ergeben haben soll. Weitere Staaten mit zum Theil recht bedeutenden Oelfeldern sind: Ohio, West-Virginien, Kentucky, Tenessee, Alabama, Florida, Michigan, Illinois, Indiana, Missouri, Kansas, Louisiana, Nebraska, Montana, Wyoming, Dakota, Colorado, New-Mexiko und Californien.

In dem benachbarten Canada gewinnt man Erdöl seit 1857, hauptsächlich in Enniskillen im Westen der Provinz Ontario; bekannt ist das Vorhandensein jedoch schon seit der Zeit der ersten Niederlassung. 1860 befanden sich am Bear Creek schon 100 Bohrthürme mit einer Jahresleistung von 150000 Fass, 1862 wurden in Oil Springs zwischen Huron-, Erie- und Ontario-See fliessende Quellen entdeckt, 3 Jahre später reichere unweit davon bei der Stadt Petrolia in Ontario, die jetzt Mittelpunkt und Hauptort dieses südöstlichen canadischen Erdölbeckens ist. Ein zweites Oelgebiet von noch unübersehbarer Leistungsfähigkeit wurde innerhalb der letzten Jahre im nordwestlichen Theile von Kanada erschlossen. Am Ufer des Athabascaflusses zieht sich, wie berichtet wird (Prometheus **2.** 31), hunderte von Meilen weit eine völlig mit Oel durchtränkte Sandschicht von 250 Fuss Mächtigkeit hin und auch das Becken des Mackenzieflusses wird als eine Oelgegend von ungewöhnlicher Ergiebigkeit geschildert, deren Erzeugniss noch den besonderen Vorzug völliger Abwesenheit jeden Schwefelgehalts besitzen soll.

Erdölquellen an der Nordküste von Peru, zwischen Payta und Tumbes, besonders im Umkreise von Zorritos, bei denen man alte Brunnen und Retorten fand, wurden in den letzten Jahrzehnten wiederholt in Angriff genommen (Prometheus **1.** 218). Neuerdings werden wieder Anstrengungen gemacht, um das in günstigen Mengen- und Güteverhältnissen vorhandene Oel als Leucht- und Heizmaterial zu verwerthen (vergl. H. Polakowsky, Ch. J. **1895.** 188, 224). Auch Mexico, sowie die meisten südamerikanischen Staaten — Ecuador, Bolivia, Columbia, Venezuela, Brasilien, Argentinien (Jujuy) — und die Inseln Cuba, Haiti, Trinidad, Barbados haben Erdöl aufzuweisen, theilweise, wie es heisst, in reichen Lagern. Bisher aber scheint ihre Bearbeitung noch kaum ernstlich in Angriff genommen zu sein, obgleich die Verwendung dieses Materials selbst nur zum Heizen der Dampfkessel diesen kohlenarmen Ländern einen grossen volkswirthschaftlichen Erfolg in sichere Aussicht stellen würde.

---

[1]) 1 Fass oder Barrel = 42 Gallons.

[2]) 1 Quadratmeile engl. = 2,64 qkm.

Afrika hat Erdöl in Aegypten (Gemsah und Geb-el-Zeit) und in den Centralländern (von Livingstone nachgewiesen), sowie in Transvaal und dem Oranjefreistaat (vergl. Polakowsky. Ch. Ind. **1895.** 188. 224). Australien auf der Yorke-Halbinsel gegenüber dem Hafen von Adelaide, sowie auf Neu-Seeland.

Entstehung. Die Frage nach der Herkunft und Bildungsweise des Erdöles hat zu einer Reihe weit aus einander gehender Hypothesen Anlass gegeben. Nachdem schon A. v. Humboldt auf die Möglichkeit der Erdölbildung aus anorganischen Gasen und Dämpfen unter dem Einflusse vulkanischer Kräfte hingewiesen hatte, sprach Berthelot (1866) die Ansicht aus, dass durch Einwirkung von Kohlensäure auf Alkalimetalle im Erdinnern sich Acetylüre gebildet hätten, aus denen durch Wasserstoff Acetylen und dann durch dessen Kondensation Erdöl und theerartige Produkte entstanden seien. Nach Byasson (Mémoire de l'origine du Petrole. Paris 1871) gingen die Kohlenwasserstoffe des Erdöls aus Wasserdampf, Schwefelwasserstoff, Kohlensäure und Eisen bei Weissgluth hervor, indem durch Erdspalten dringendes Meerwasser kohlensäurehaltige Substanzen, besonders Meereskalk, mit sich in die Tiefe riss, wo es auf weissglühendes Eisen oder Schwefeleisen traf. Mendelejeff geht in seiner 1877 zuerst entwickelten Theorie (vergl. Andersson, Mon. sc. **1889.** 1382) von dem Vorhandensein von Eisen- und anderen Metallkarbureten im glühenden Erdinnern aus, die mit Wasser sich zu Kohlenwasserstoffen und Metalloxyden umsetzen, während in jüngster Zeit (1891) O. Ross (nach einem auf der 61. Jahresversammlung der British Association zu Cardiff vom 19. bis 27. August 1891 geh. Vortrage. Ch. N. **64.** 191) die Mitwirkung vulkanischer Gase in Anspruch nimmt. Nach ihm entstehen beim Zusammentreffen von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure mit Kalkstein in der Hitze, neben Gyps und theilweise auch Schwefel, die verschiedenen Kohlenwasserstoffe der Sumpfgas- und Olefinreihe.

Alle diese auf unorganische Materialien zurückgreifenden Hypothesen beruhen auf der Voraussetzung, dass das im Innern der Erde entstandene Erdöl erst nachträglich durch Spalten und Risse oder in Folge von Verwerfungen in die oberen Schichten gelangt sei („Emanationstheorie"). Doch haben sich gerade die ältesten archäischen Schichten, die keine organischen Reste enthalten, auch völlig frei von Erdölvorkommen gezeigt und ebenso fehlen solche in vielen an tiefen Spalten reichen Gegenden und finden sich nur ausnahmsweise in Eruptivgesteinen, der Regel nach aber nur in sedimentären. Des Ferneren würde das aus der heissen Tiefe gekommene Erdöl eine höhere Temperatur als seine Umgebung aufweisen müssen oder man müsste erwarten, die leichter siedenden Bestandtheile in höheren, die schwerer siedenden in tieferen Erdschichten kondensirt zu finden. Das hat sich Beides aber nicht nachweisen lassen.

Die hiedurch nahe gelegte Ableitung von organischen Resten ist heute von der Mehrzahl der Forscher angenommen. In erster Linie dachte man dabei an die Torflager (Binney u. A.) und Mineralkohlen (v. Kobell), aus denen durch Destillation ein dem Erdöl ähnliches Produkt entsteht. Reichenbach wies (1834) auf das Terpentinöl der vorweltlichen Pinien hin, das in den Kohlen fertig gebildet und durch die Erdwärme daraus abgeschieden sei. Gegen die Bildung aus Mineralkohlen machte er die Abwesenheit von Paraffin im Erdöle geltend, woran das Kohlenöl reich sei; ein Einwand, der dann freilich durch die Auffindung von Paraffin in den meisten Erdölen hinfällig wurde. Ein Hauptvertreter der Ansicht, dass die Pflanzenwelt das Rohmaterial für die Erdölbildung hergegeben habe, war auch Bischof, der dieselbe (Chemische und physikalische Geologie. 2. Auflage. **1.** 740) ausführlich begründete und auch schon die Mitwirkung von Salzwasser bei der Kohlenwasserstoffbildung als förderlich ansah. Eine weitere Stütze für die Annahme der Bildung aus Mineralkohlen wird daraus hergeleitet, dass sich an einzelnen Stellen — so bei Wombridge im Steinkohlengebiete von Shropshire und in Buckley Mountain in Flintshire — erdölähnliche Flüssigkeiten direkt in den Steinkohlenlagern gefunden haben, doch macht Höfer dagegen geltend, dass diese Oelmengen nicht aus den Flötzen selbst, sondern in dem einen Falle aus den Spalten eines zerklüfteten Sandsteines innerhalb der Kohlenformation sich abscheiden, im anderen unmittelbar mit der Kohle auch stets bituminöse Schieferthone vorkommen, die mit unzähligen Fischresten erfüllt sind und wahrscheinlich als Muttersubstanz für den gesammten Bitumengehalt jener Kohle anzusehen seien. In der Regel pflegen auch Erdöl- und Mineralkohlenlager einander auszuschliessen. Dass aber dennoch in vielen Fällen

die Kohlenlager den Entstehungsort anderwärts angehäufter Erdölmassen abgegeben haben, ist eine heute besonders von vielen Geologen, wie Credner u. A., verfochtene Ansicht, für die auch eine neuere Beobachtung Watson Smith's spricht. Derselbe untersuchte (Soc. ch. J. **10**. 975; W. Smith und Chorley, ebenda **11**. 951; **12**. 221) die Kohlen der japanischen Miikegruben und fand in den jüngeren tertiären Parthien derselben einen auf 9.5 % sich belaufenden Gehalt in Benzin löslicher, harziger oder bituminöser Substanzen (während alle bisher bekannten Sorten von Cannelkohle nur selten über 1 % Bitumen aufzuweisen pflegen). Dieses Produkt verhielt sich durchaus analog dem Rohpetroleum und schied sogar nach der Zerlegung durch Destillation Paraffin in fester Form ab. W. Smith, der diese Substanz mit dem in Torf und Braunkohle vorhandenen Bitumen vergleicht, das aus den harzigen Bestandtheilen der ursprünglichen Pflanzenvegetation entstanden sei, hält es für möglich, dass das Erdöl mancher Lagerstätten aus mehr oder weniger benachbarten bituminösen Kohlenlagern sich gebildet habe, während diese selbst dabei in den anthracitischen Zustand übergingen.

Eine solche Bildung aus Landpflanzen ist freilich dort auszuschliessen, wo die Erdölvorkommen sich in vollkommen marinen Erdschichten finden; aber auch die in Folge dessen vielfach mit in Betracht gezogenen Meerespflanzen (Lesquereux), besonders die unter dem Namen des Sargassomeeres bekannten Tanganhäufungen, treten nach den neueren Forschungen (Höfer) nicht in der genügenden Massenhaftigkeit auf, um die Erdölbildung auf sie zurückzuführen.

Alle diese Erwägungen legen es nahe, noch anders geartete Rohmaterialien ins Auge zu fassen.

So dachte schon L. v. Buch in den dreissiger Jahren dieses Jahrhunderts bei Betrachtung der an Thierresten reichen, bituminösen schwäbischen Schiefer an die Möglichkeit einer Bildung von Erdöl durch Zersetzung thierischer Körper. Zu der gleichen Ansicht gelangte im Laufe der Zeit und bei dem Studium der verschiedensten Oellager eine grössere Anzahl von Geologen wie Newberry (1857, Amer. J. of Science II. **18**. 212), Dufrenoy (1859, Traité de Minéralogie, 2. ed. **4**. 212), Hunt (Canad. Natural. **6**. 241; Amer. J. of Science II. **35**), Quenstedt (Klar und wahr. Vortrag über Bitumen, S. 135 und 136), während Andere wie Mietzsch (Geologie der Kohlenlager. Leipzig **1875**. S. 82) und Dana (A System of Mineralogy. 5th ed. S. 725) annehmen, dass pflanzliche und thierische Reste sowohl einzeln, als auch zusammen unter entsprechenden Bedingungen Kohlenwasserstoffe zu bilden vermögen und besonders der Letztere hervorhebt, dass, wo auch immer Sumpf- und Wasserpflanzen vorkommen mögen, dieselben stets von zahlreichen kleinen Thierchen begleitet werden, und umgekehrt auch mikroskopisches pflanzliches Leben überall gegenwärtig zu sein pflegt, wo thierisches Leben ist.

Die Theorie von der Entstehung aus den Resten mariner Thiere, die neuerdings besonders von Höfer (Die Petroleumindustrie Nordamerikas) ausführlich begründet und von Ochsenius, Zaloziecki, Engler, Veith u. A., zum Theil in abgeänderter Form, unterstützt wurde, dürfte augenblicklich wohl diejenige sein, welche sich der meisten Anhänger rühmen kann. Danach hat man sich vorzustellen, dass bei massenhafter Anhäufung der Thierreste früherer geologischer Epochen, so besonders der von Sauriern, Fischen, Korallenthieren, Tintenfischen, sowie auch der, feste Gerüste entbehrenden, Körper von Muscheln und anderen Weichthieren zunächst die stickstoffhaltigen Bestandtheile unter Zerfall in leichtflüchtige und leichtlösliche Produkte verschwanden, während die zurückbleibenden Fettstoffe unter der sich bildenden Schlammdecke eine langsame Umwandelung in bituminöse Stoffe erlitten. Dabei trat durch die Wirkung des starken Druckes in Verbindung mit der durch die Zersetzungsvorgänge gesteigerten Erdwärme und langen Zeiträumen zunächst Zerfall der Fette in Glycerin und Fettsäuren ein. Das erstere wurde entweder von Wasser gelöst und fortgeführt oder diente nach der Umwandelung in Acroleïn zum Aufbau aromatischer Kohlenwasserstoffe (Veith und Schestopal, D. **282**. 136), die Fettsäuren zerfielen in Kohlensäure und Kohlenwasserstoffe der Fettreihe, die dann durch Kondensation und Dissociation je nach den herrschenden Temperatur- und Druckverhältnissen die ganze reiche Skala der Erdölbestandtheile entstehen liessen. Der bei diesen Prozessen frei werdende Wasserstoff endlich diente zur Reduktion von Kohlensäure zu Kohlenoxyd oder zur direkten Umwandelung der Säuren in Kohlenwasserstoffe. Dem Einwande, bei thierischem Ursprunge müsste das Erdöl Reste von Eiweisskörpern, insbesondere Stickstoff aufweisen, wird durch die den ver-

schiedensten Forschern gelungene Auffindung von Ammoniak und stickstoffhaltigen Basen im Erdöl, von freiem Stickstoff und Ammoniumkarbonat in Erdgasen begegnet.

Eine Stütze findet diese Theorie auch in dem zuerst von O. Fraas beobachteten „Ausschwitzen“ bituminösen Oeles aus einer Korallenbank von Geb-el-Zeit am Rothen Meere, das nur animalen Ursprungs sein kann und besonders durch den von C. Engler (B. **21**. 1816; **22**. 592. D. **271**. 515, 572) geführten exprimentellen Beweis dafür, dass es bei Einhaltung der geeigneten Bedingungen möglich ist, thierisches Fett in erdölartige Produkte umzuwandeln. Derselbe unterwarf nordamerikanischen Fischthran vom Menhadenfisch der Destillation unter einem Drucke von 4 bis 10 Atm. und erhielt bei Temperaturen von 360 bis 420°, neben einem Gasgemisch, in dem ausser Kohlensäure und Kohlenoxyd die gasförmigen Glieder der Sumpfgas- und Olefinreihe enthalten waren, ein flüssiges Destillat von Kohlenwasserstoffen dieser Reihen (und vielleicht auch der Naphtenreihe), aus dem durch die übliche Methode der Raffination ein Produkt entstand, das in jeder Hinsicht die Eigenschaften eines guten Leuchtöles aufwies, während aus den hochsiedenden Rückständen auch noch Paraffin und Schmieröle isolirt werden konnten (Engler und Singer. B. **26**. 1449; D. **287**. 41). Ob die Wirkung der hier angewandten, relativ hohen Temperatur bei dem natürlichen Bildungsprozesse des Erdöls, wo sie aus manchen Gründen nicht vorhanden sein konnte, nur durch die über ungemessene Zeiträume sich erstreckende Dauer des vorhandenen Druckes oder, wie Ochsenius (Ch. Z. **1891**. 935, **1896**. 383, **1897**. 57; Z. prakt. Geol. **1893**. 197) betont, durch den Einfluss der bei der Verdunstung des Meerwassers in abgeschlossenen Buchten hinterbleibenden Mutterlaugensalze ersetzt zu denken ist, ist eine Frage, deren endgiltige Beantwortung weiteren Forschungen vorbehalten bleibt.

Das Rohöl. Physikalische Eigenschaften. Das rohe Erdöl ist eine ölige Flüssigkeit, deren Farbe von Gelbbraun mit stark grünlicher Fluorescenz alle Stufen bis zum steinkohlentheerähnlichen Schwarz durchläuft. Frisch aus dem Boden kommend verliert es meist schon bei gewöhnlicher Temperatur die enthaltenen gasförmigen und leichtest siedenden flüssigen Bestandtheile, während gewisse Sorten bei längerem Stehen durch Ausscheidung der bei gewöhnlicher Temperatur festen Antheile zu butterartiger Konsistenz erstarren. An oberflächlichen Lagern findet man feste Massen von dem nach Verflüchtigung der flüssigen Antheile auskrystallisirten Paraffin, oder von Bergtheer, Pechglanzkohle und Asphalt, den Produkten der oxydirenden und verharzenden Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs.

Der Geruch wechselt zwischen angenehm ätherisch und widerwärtig lauchartig. Leichtere Oele sind meist heller und von reinerem Geruche, die dichteren dunkler und unangenehm riechend. Geringer Schwefelgehalt, selbst unter einem Prozent, beeinflusst Farbe wie Geruch ungünstig. Das spez. Gew. bewegt sich meistens zwischen 0,780 und 0.970 (letztere Zahl beim Erdöl von Terra di Lavoro), doch hat man bei sehr paraffinreichen rumänischen und indischen Oelen nach Tumsky (Technologie der Naphta) auch Gewichte über 1,0, selbst bis 1,3 gefunden. Folgende Tabelle, nach Redwood's Zahlen von Höfer geordnet, giebt Dichte, Farbe und Geruch der Oele von verschiedenen Fundorten und lässt zugleich den von Höfer hervorgehobenen Zusammenhang der Farbe mit der Dichte erkennen:

Dichte	Farbe im durchfallenden Lichte	Geruch etc.	Fundort
0,777	strohgelb	stark, unangenehm	Persien
0,787	„	angenehm	nahe Mailand (Italien)
0,810	röthlichbraun	—	Bradford (Pennsylvan.)
0,818	„	schwach, angenehm	Schlammvulkan Kyouk Phyon (Birma)
0,828	bräunlich	gering	Neu-Seeland
0,829	bernsteinfarben	angenehm	Indien
0,835	dunkelbraun	schwach, angenehm	Ost-Borongo (Arakan)
0,836	dunkelröthlichbraun	„ „	Russland
0,843	dunkelbraun	„ „	Hannover

Dichte	Farbe im durchfallenden Lichte	Geruch etc.	Fundort
0,852	dunkelrothbraun	gering	Süd-Amerika
0,865	dunkelbraun	stechend	Canada
0,866	"	schwach, angenehm	Minbyin (Birma)
0,888	kastanienbraun	" "	West-Baranga (Birma)
0,900	dunkelbraun	kaum merkbar, etwas viskos	Süd-Amerika
0,910	schwarz	unangenehm	Wyoming (Ver. St.)
0,913	bräunlich schwarz	"	Oelheim (Hannover)
0,933	dunkelbraun	schwach, angenehm, viskos	Assam (Indien)
0,935	tiefdunkelbraun	viskos	Indien
0,942	bräunlich schwarz	sehr gering, viskos	Russland
0,945	schwarz	unangenehm	Wyoming (Ver. St.)
0,957	"	theerig	Barbados (Central-Amerika)

Zusammensetzung. Die Erdöle bestehen in der überwiegenden Hauptmasse aus Kohlenwasserstoffen, daneben finden sich in manchen Sorten untergeordnet Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel enthaltende Verbindungen in wechselnden Mengen. Die Elementarzusammensetzung der Kohlenwasserstoffe ist im Grossen und Ganzen nicht sehr verschieden von dem Verhältniss 87% Kohlenstoff auf 13% Wasserstoff. Dieselben gehören folgenden Reihen an:

1. Gesättigte Kohlenwasserstoffe der Sumpfgas- oder Paraffinreihe C_nH_{2n+2}. Dieselben kommen in allen Oelsorten vor, setzen die pennsylvanischen fast ganz zusammen und bilden auch einen wesentlichen Bruchtheil der galizischen, sowie der elsässischen von Pechelbronn. Die bei gewöhnlicher Temperatur festen Glieder dieser Reihe finden sich in allen Sorten in wechselnden Mengen, bis zu 40% im Erdöl von Java nach Bleckrode (nach Wagner-Fischer's Ch. Techn. 12. Aufl. 970), sowie dem von Tajakeiana (Ostindien) nach Perutz (Ind. d. Min.-Oele). Für andere Sorten geben Reinitzer und Gintl (Karmarsch und Heeren's Techn. Wörterbuch, 3. Aufl. v. Kick u. Gintl **6.** 618) folgende Gehalte an festen Paraffinen:

Sorte	%	Sorte	%
Canada	3,0 %	Bukowina	12,40 %
Rangoon	6,07	Rumänien	2,23
Rothes Meer	5,20	Baku	5,0
Ost-Galizien (Boryslaw)	11,40		

Nordamerikanisches Erdöl enthält (in seinem Destillationsrückstande) nach Bourgougnon (Amer. Chemist. **1876.** 81, 122) 2,5%, das von Baku nach Redwood und Engler (D. **260.** 525) höchstens 0,25%, das von Tscheleken am Kaspischen Meere bis zu 6% feste Paraffine. Allerdings sind diese Angaben in Folge der Verschiedenheit der angewandten Bestimmungsmethoden nicht immer direkt vergleichbar. Während man lange angenommen hatte, dass das Paraffin im Rohöle noch nicht im festen Zustande vorhanden sei, sondern erst bei der Destillation entstehe, bewiesen Sadler (Am. **1.** 30) und Peckham (Rep. on the Prod. etc. of Petrole), die gelegentliche Abscheidung krystallinischen Paraffins an Bohrlöchern und Röhren beobachteten, sowie Partridge (J. Franklin Instit. **1889.** 479; Soc. ch. J. 8. 535) und Zaloziecki (ang. Ch. **1888.** 318, 261), die es durch Lösungsmittel direkt aus dem Rohöl abschieden, das Gegentheil. Letzterer spricht zugleich die Ansicht aus, dass während der Destillation bei hoher Temperatur durch Zersetzung der gefärbten asphalt- und harzartigen Beimengungen unter Sauerstoffaustritt eine Vermehrung der Paraffinmenge eintrete.

2. Kohlenwasserstoffe der Formel C_nH_{2n}. a) Ungesättigte der Aethylenreihe. Dieselben machen einen vorwiegenden Bestandtheil des birmanischen Oeles aus, finden sich in grösserer Menge im kalifornischen und sind auch (bis zu 3%) im pennsylvanischen sowie den Oelen von einigen anderen Fundstätten gefunden worden. Doch ist es in diesen letzteren Fällen nicht sicher, ob

dieselben im Rohöle vorgebildet enthalten oder erst durch Zersetzung anderer Verbindungen entstanden sind.

b) Gesättigte, sogen. „Naphtene". Diese Verbindungen, welche einen hervorragenden Bruchtheil (nach Markownikoff und Ogloblin mindestens 80%) der kaukasischen Oele ausmachen, in den galizischen in grosser Menge, auch in den deutschen von Oelheim, weniger in dem von Pechelbronn und Tegernsee enthalten sind und auch sonst nachgewiesen wurden, unterscheiden sich von der gleich zusammengesetzten Klasse der Aethylene durch den Mangel an Absorptionsfähigkeit für Brom und ihre relative Indifferenz gegen Mineralsäuren. Daraufhin wurden sie von Markownikoff und Ogloblin (B. 16. 1876) als eine neue Klasse von besonderer Konstitution angesehen; nachdem es aber gelungen ist, eine Anzahl von Gliedern dieser Reihe in Benzolkohlenwasserstoffe oder deren Derivate überzuführen (Beilstein und Kurbatoff, B. 13. 1818; Böttcher und Krämer, Gewbfl. **1887.** 555; Markownikoff und Spady, B. **20.** 1850; Konowaloff ebenda **20.** Ref. 570; Spindler, Ж. **24.** 40; B. **24.** Ref. 561; Markownikoff Ж. **1892.** 141; Ch. Z. Rep. **1892.** 202), werden sie nun wohl allgemein als Hexahydrüre derselben betrachtet.

3. Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe. Benzol und seine Homologen sind in kleineren Quantitäten schon nahezu in allen Erdölsorten nachgewiesen, vielfach auch noch wasserstoffärmere hochsiedende Verbindungen. Doch ist bei diesen letzteren die Vermuthung nahe liegend, dass wenigstens ein Theil derselben ihr Vorhandensein komplizirteren, während der Destillation verlaufenden Zersetzungen verdanke.

Kleine Mengen von Acetylenkohlenwasserstoffen sind von Mendelejeff, sowie von Markownikoff und Ogloblin im Oele von Baku gefunden worden. Krämer schliesst auf die Anwesenheit von Terpenen und Polyterpenen in den schweren Erdölen aus der zähflüssigen Beschaffenheit ihrer hochsiedenden Fraktionen, eine Annahme, die durch die Ergebnisse von Zaloziecki's Untersuchungen der sauren Reinigungslaugen unterstützt wird (B. **27.** 2081; D. **290.** 258; **293.** 5, 114).

Bezüglich der relativen Mengenverhältnisse, in denen die Angehörigen der einzelnen Kohlenwasserstoffgruppen vorhanden sind, weist eine neuere Untersuchung von Engler und Jezioranski (B. 28. 2501) darauf hin, dass im Allgemeinen wohl die unter 150°, auch noch die bis 200° siedenden Theile der verschiedenen Erdölsorten vorwiegend aus gesättigten Kohlenwasserstoffen bestehen, aber in den über 200° siedenden Theilen der Hauptsache nach ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten sind.

Eine Liste der bisher mit Sicherheit als Bestandtheile des Erdöls erkannten Kohlenwasserstoffe enthält die folgende Tabelle:

Name	Formel	Siedep. °C.	im Erdöl von	nachgewiesen durch
A. Sumpfgasreihe C_nH_{2n+2}				
Methan . . gasförmig	CH_4	—	Pennsylvanien (alle der Reihe)	Schorlemmer[1]) Chandler[2])
Aethan . . . „	C_2H_6	—		
Propan . . „	C_3H_8	—		
Butan . . . . flüssig	C_4H_{10}	1		
Pentan . . . . „	C_5H_{12}	30		
Isopentan . . „		30		
Hexan . . . . „	C_6H_{14}	69		
Isohexan . . . „		61	Galizien (Pentan, Isopentan, Hexan, Heptan, Nonan, Dekan)	Lachowicz[3])
Heptan . . . „	C_7H_{16}	97,5		
Isoheptan . . „		91		
Oktan . . . . „	C_8H_{18}	125		
Isooktan . . . „		118		
Nonan . . . . „	C_9H_{20}	136		

[1]) Proc. Manchester Phil. Soc. **1863.** J. Soc. **28.** 3011. Ch. N. **11.** 225. Trans. Royal Soc. (5) **14.** 168. A. **127.** 311; **136.** 257; **144.** 184. — [2]) A. chim. (4) **1.** 5. C. r. **1.** 56, 124; **54.** 505; **57.** 62. — [3]) A. **220.** 188.

Erdöl-Kohlenwasserstoffe.

Name	Formel	Siedep. °C.	im Erdöl von	nachgewiesen durch
Dekan . . . . flüssig	$C_{10}H_{22}$	158		
Endekan . . . . „	$C_{11}H_{24}$	182		
Dodekan . . . „	$C_{12}H_{26}$	198	Central-Kaukasien (Pentan, Hexan, Heptan)	Beilstein und Kurbatoff[1])
Tridekan . . . . „	$C_{13}H_{28}$	216		
Tetradekan . . . „	$C_{14}H_{30}$	238		
Pentadekan . . . „	$C_{15}H_{32}$	258		
Hekdekan . . . „	$C_{16}H_{34}$	280		
Heptadekan . . . „	$C_{17}H_{36}$	—		
Oktodekan . . . „	$C_{18}H_{38}$	—		
? . . . . . „	$C_{20}H_{42}$	—	Buxière la Grue und la Cordesse (Oktan bis Heptadekan)	Joffre[2])
? . . . . . „	$C_{23}H_{48}$	—		
? . . . . . „	$C_{25}H_{52}$	—		
Paraffin (Myricyl) . fest	$C_{27}H_{56}$	—		
Paraffin (Ceryl) . „	$C_{30}H_{62}$	370		
B. Aethylenreihe C_nH_{2n}				
Aethylen . . gasförmig	C_2H_4	—	Galizien	Pebal[3])
Propylen . . . „	C_3H_6	—18		Tuttschew[4])
Butylen . . . „	C_4H_8	+3		
Amylen . . . flüssig	C_5H_{10}	35	Birma	Warren und Storer[5])
Hexylen . . . „	C_6H_{12}	69		Müller und Warren de la Rue[6])
Heptylen . . . „	C_7H_{14}	95		
Oktylen . . . . „	C_8H_{16}	104		Mendelejeff[7])
Nonylen . . . . „	C_9H_{18}	140	Baku	Beilstein und Kurbatoff[8])
Dekatylen . . . „	$C_{10}H_{20}$	160		Markownikoff[9])
Endekatylen . . . „	$C_{11}H_{22}$	195		
Dodekatylen . . . „	$C_{12}H_{24}$	216		
Dekatritylen . . „	$C_{13}H_{26}$	235	Pennsylvanien	Warren[10])
Ceten . . . . . „	$C_{16}H_{32}$	275		Chandler[11])
? . . . . „	$C_{20}H_{40}$	—		Lemoine[12])
Ceroten . . . . fest	$C_{27}H_{54}$	—	Californien	Chandler[11])
Melen . . . . . . „	$C_{30}H_{60}$	375		Peckham[13])
C. Naphtenreihe C_nH_{2n}				
Hexanaphten . . flüssig	C_6H_{12}	79		Beilstein und Kurbatoff[8])
Heptanaphten . . „	C_7H_{14}	97		
Oktonaphten . . . „	C_8H_{16}	119		Schützenberger und Jonin[14])
iso-Oktonaphten . . „	C_8H_{16}	122,5	Baku	
Nonanaphten . . . „	C_9H_{18}	135—136		Markownikoff[15])
Dekanaphten . . . „	$C_{10}H_{20}$	160—162		Putochin[16])
Endekanaphten . . „	$C_{11}H_{22}$	179—181		Konowaloff[17])
Dodekanaphten . . „	$C_{12}H_{24}$	197		Milkowsky[18])
Tetradekanaphten . . . „	$C_{14}H_{28}$	240—241	Pennsylvanien	Beilstein und Kurbatoff[19])
Pentadekanaphten . . . „	$C_{15}H_{30}$	246—248	Galizien Deutschland	Lachowicz[20]) Böttcher u. Krämer[21])

[1]) B. 14. 1620. — [2]) Bl. (2) **19**. 547. J. **1873**. 1092. — [3]) A. **115**. 21. — [4]) J. pr. **93**. 394. — [5]) Liebig's J. Ch. **1868**. 332. — [6]) J. pr. **17**. 300. — [7]) D. **250**. 171. — [8]) B. **13**. 1819. — [9]) B. **16**. 1873. — [10]) Mém. Amer. Ac. **9**; Amer. J. Science. (2) **40**. — [11]) A. chim. (4) **1**. 5. C. r. **1**. 56, 124; **54**. 505; **57**. 62. — [12]) Bl. **41**. 161. B. **17**. Ref. 132. — [13]) Rep. geol. Surv. Calif. Geol. **2**. 89. — [14]) B. **13**. 2428; Bl. **1880**. 673; C. r. **91**. 833. — [15]) B. **18**. Ref. 186; B. **28**. 577. — [16]) B. **18**. Ref. 186. — [17]) B. **18**. Ref. 182. — [18]) Ebenda 187. — [19]) B. **13**. 2028. — [20]) A. **220**. 188. — [21]) B. **20**. 595.

Erdöl-Kohlenwasserstoffe.

Name	Formel	Siedep. °C.	im Erdöl von	nachgewiesen durch
D. Reihe der Benzolkohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}				
Benzol . . . . flüssig	C_6H_6			Markownikoff und Ogloblin[1])
Toluol . . . . . „	C_7H_8		Baku	Engler und Bock[2])
Xylol . . . . „				Markownikoff[3]) Doroschenko[4])
Isoxylol . . . „	C_8H_{10}			Pebal[5]) Lachowicz[6])
p-Xylol . . . . . „			Galizien	Engler und Bock[2]) Pawlowsky[7])
Mesitylen . . . . „				
Pseudocumol . . . „	C_9H_{12}		Pennsylvanien	Schorlemmer[8]) Engler[9])
Cumol . . . . . „			Birma	Müller und Warren de la Rue[10])
Durol . . . . . „				
Isodurol . . . „	$C_{10}H_{14}$		Hannover	Bussenius und Eisenstuck[11]) Engler und Bock[2])
Amylbenzol . . . „				
Diäthyltoluol . . . „	$C_{11}H_{16}$		Schwabweiler Terra di Lavoro	Engler und Bock[2])
E. Wasserstoffärmere Kohlenwasserstoffe				
C_nH_{2n-8}				
?	$C_{11}H_{14}$			
C_nH_{2n-10}				
?	$C_{11}H_{12}$		Baku	Markownikoff[3])
Hydrodimethylnaphtalin (?) . . . .[12])	$C_{12}H_{14}$			
C_nH_{2n-12}				
?	$C_{13}H_{14}$			
Naphtalin. . . .	$C_{10}H_8$		Birma Deutschland	Warren u. Storer[13]) Böttcher u. Krämer[14])
C_nH_{2n-18}				
Anthracen . . .	$C_{14}H_{10}$			
Phenanthren . . .	$C_{14}H_{10}$			
Reten	$C_{18}H_{18}$			
C_nH_{2n-22}				
Pyren	$C_{16}H_{10}$			Prunier u. David[15])
C_nH_{2n-24}				
Chrysen	$C_{18}H_{12}$			
Benzerythren .	$C_{24}H_{18}$			
Chrysogen . . .	?			
Picen . . . .[16])	$C_{22}H_{14}$		Amerika	Gräbe u. Walter[17])

[1]) B. **16**. 1873. — [2]) B. **18** 2234. — [3]) A. **234**. 89. — [4]) B. **18**. Ref. 662. — [5]) A. **115**. 21. — [6]) A. **220**. 188; B. **16**. 2663. — [7]) B. **18**. 1916. — [8]) Ch. N. **1863**. 7. 157. — [9]) B. **12**. 2187. — [10]) J. pr. **17**. 300. — [11]) A. **113**. 151. — [12]) Böttcher und Krämer, Gewerbfl. **1887**. 554. — [13]) Liebig's J. Ch. **1868**. 332. — [14]) B. **20**. 595. — [15]) Bl. (2.) **31**. 158. — [16]) Vermuthlich identisch mit Hemilian's „Petrocen" (J. **1876**. 427.) — [17]) B. **13**. 175.

Die sauerstoffhaltigen Verbindungen der Erdöle sind zumeist Einwirkungsprodukte der atmosphärischen Luft; schon Schaer (B. 6. 406), Fudakowsky (ebenda 106) und Lebel (B. 9. 60) zeigten, dass Erdölbestandtheile bei Berührung mit atmosphärischer Luft sauer werden, und Krämer (Gewbfl. Sitzgsber. **1885**. 300) bestätigte das mit dem Hinweise darauf, dass Temperaturerhöhung und die Gegenwart von Alkali diese Wirkung verstärken. Auch zeigen die vorhandenen Analysen von Rohölen Sauerstoffgehalte von 0 bis zu einem Maximum von 6,9 % (von St. Clair-Deville in den Oelen von Schwabweiler und Oedesse gefunden), während in dem — der verharzenden Einwirkung der Luft länger ausgesetzten — Bitumen des Todten Meeres 11,54 %, dem von Antiochia sogar 21,57 % (nach Boussingault) nachweisbar waren. Die Träger des Sauerstoffs sind eines Theils Phenole, die zuerst Pebal und Freund (A. **115**. 21) im galizischen, und dann Markownikoff und Ogloblin (B. **16**. 1873) im kaukasischen Erdöle nachwiesen ohne sie zu isoliren, anderentheils Säuren, und zwar neben niederen Fettsäuren solche der Formel $C_nH_{2n-2}O_2$. Diese, den Gliedern der Oelsäurereihe isomeren, aber von ihnen verschiedenen, Säuren wurden zuerst von Hell und Medinger (B. **7**.1216; **10**. 451) im walachischen Erdöl aufgefunden, die daraus das Glied $C_{11}H_{20}O_2$ isolirten; dann folgten $C_{10}H_{18}O_2$ und $C_{11}H_{20}O_2$ aus dem Oele von Balakhani (Markownikoff und Ogloblin, Ж. **1883**. [1;] 345; B. 16. 1873), $C_{13}H_{24}O_2$ und $C_{15}H_{28}O_2$ (Böttcher und Krämer) (B. **20**. 595) und $C_7H_{12}O_2$, $C_8H_{14}O_2$, $C_9H_{16}O_2$ (Aschan. B. **23**. 867; **24**. 2710). Die Konstitution dieser „Naphtensäuren" ist noch unbekannt; nach den neuesten Untersuchungen (Markownikoff, B. **25**. 3355; Aschan, ebenda, 3661) sind sie von der Hexahydrobenzoësäure und ihren Homologen verschieden, Zaloziecki (B. **24**. 1808) hält sie für Laktoalkohole. Böttcher und Krämer (Gewbfl. **1887**. 553) fanden an freier, mit Alkali titrirbarer Säure in deutschen Erdölen weniger als 0,5 %.

Stickstoff, dessen Vorhandensein, wie S. 185 ausgeführt, für die Theorie der Erdölentstehung Bedeutung hat, ist, wenn auch meistens nur in Mengen bis zu 1 %, in den pennsylvanischen, californischen, russischen, galizischen u. a. Oelen, sowie auch in verschiedenen Erdgasen nachgewiesen worden (vergl. Höfer, Das Erdöl und seine Verwandten. S. 37 bis 39 und Engler, Gewbfl. **1887**. 649). Zur Erkenntniss der Natur der Verbindungen, in denen das Element enthalten ist, geben die Beobachtung Carnegie's (Iron and Steel Inst. **1885**), der in den Pittsburger Gasquellen Krystalle von Ammoniumcarbonat fand, sowie der Nachweis alkaloidartiger Basen im Rohöl von Kałomyja in Galizien durch Radziszewski und Bandrowski (Sitzgsber. kaiserl. Akad. Wissensch. Wien **1887**. **95**. 867) und einer pyridinartigen — wahrscheinlich eines Coridins oder Hydrocoridins — im Säuretheer des Oeles von Boryslaw durch Zaloziecki (M. **1892**. **13**. 498) einen Fingerzeig.

Schwefel ist ein bei der Verarbeitung äusserst lästiger Bestandtheil der Erdöle, weil er schon in kleinen Mengen Geruch und Farbe ungünstig beeinflusst, sich schwer entfernen lässt und den Werth der Destillate herabsetzt. Vohl (D. **216**. 47) untersuchte eine grosse Anzahl von Oelsorten und fand keine ganz frei davon. Es sind z. B. nachgewiesen worden:

im Rohöl von	durch	% Schwefel
Elsass	Krämer (Gewbfl. Sitzgsber. **1885**. 296.)	0,134—0,138
Peine (Oelheim)	dto.	0,077—0,085
Kaukasus	Markownikoff und Ogloblin (B. **16**. 1873.)	0,064
Oelheim	Engler (Gewbfl. **1887**. 649.)	0,123

Als höchsten Schwefelgehalt fand Engler (D. **250**. 316) 1,08 bis 1,30 % im Erdöle von Terra di Lavoro. Als schwefelfrei ist nur das Oel von Tegernsee und, wie schon oben erwähnt, das der Oelfelder im nordwestlichen Canada erkannt worden. Auch die chemische Natur der schwefelhaltigen Verbindungen ist noch nicht sicher erkannt; nach Krämer dürften thiophenartige Körper zu Grunde liegen, während Mabery und Smith (B. **22**. 3303; Am. **13**. 232; **16**. 83, 93)

angeben, im Erdöl von Ohio, Sulfide der Fettkörper gefunden zu haben. Kast und Lagai (D. 284. 69) legen den unangenehmen Geruch der Rohöle mehr den ungesättigten Kohlenwasserstoffen, als den Schwefelverbindungen zur Last (D. 284. 3).

Gewinnung und Beförderung. Die zur Erdölgewinnung dienenden Methoden waren bis vor wenigen Jahrzehnten — mit einziger Ausnahme von China, wo man schon seit alter Zeit artesische Brunnen betrieb — äusserst einfache. Man schöpfte, wie schon mehrfach erwähnt, das Oel entweder von den Wasserläufen, die es mit sich führten, oder sammelte es in mehr oder weniger tiefen Gruben und Brunnen. Die seit vorigem Jahrhundert in Aufnahme gekommene, mehr bergmännische Form des Schachtbetriebes ist noch heute vielfach in Uebung. Nach Drake's Erfolg mit der ersten Tiefbohrung in Titusville (1859) verbreitete sich diese Förderungsart ausserordentlich rasch, um so mehr nachdem durch die von C. D. Angell 1867 aufgestellte sogen. „Belttheorie" das Risiko beim Schürfen von ca. 25% Fehlbohrungen auf 3 bis 5% herabgemindert worden war. Seitdem ist diese Art des Betriebes in den amerikanischen und kaukasischen Oelgebieten bei weitem überwiegend und auch auf den galizischen und deutschen Oelfeldern in vielfältiger Verwendung. Ueber die Einzelheiten der dabei dienenden Bohrmethoden und -geräthe sei auf die ausführlichen Schilderungen von Höfer (Die Petroleumindustrie Nordamerikas), Engler (D. 260. 343), Veith (Das Erdöl und seine Verarbeitung) und Witt (Das Erdöl, sein Vorkommen, seine Gewinnung und Verarbeitung, Prom. 7. 485, 503, 519, 532) verwiesen.

Die Tiefe der Bohrlöcher ist natürlich ausserordentlich mannigfaltig und von der geologischen Natur der Oertlichkeiten abhängig. Dieselbe betrug auf den Oelfeldern bei Baku nach Engler (a. a. O.)

im Jahre 1873 bis 1877	durchschnittlich	53 bis 63 m
„ „ 1880	„	97 m
„ „ 1885	„	147 „

Arzruni (Ch. Ztg. 1893. 1809) fand 1893 für die Bohrlochtiefe einen Durchschnittsbetrag von 273 bis 336 m.

Nach Redwood (Soc. ch. J. 6. 405) sind die Bohrlöcher in Nordamerika im Washingtondistrikt durchschnittlich 2400′ engl. tief, doch fand er auch eines von 2595′ [1]). Derselbe berechnet die Kosten eines Bohrloches im Bradfordfelde auf 500 bis 600, im Washingtonfelde auf ca. 1600 £.

Aus den fertigen Bohrlöchern wird das Oel in Amerika mit Pumpen gehoben, erfordert aber gewöhnlich vorher noch eine Aufschliessung der ölführenden Schicht durch eine unterirdische Dynamitsprengung (torpedoing). In Russland, wo die Beimengung von viel (oft 30 bis 40%) Sand das Pumpen nicht gestattet, schöpft man das Oel in ca. 200 l fassenden Cylindern, „Schalonken". Diese Vorrichtungen sind natürlich nicht erforderlich, wo das Oel unter so hohem Gasdruck steht, dass es bei Erreichung der richtigen Tiefe von selbst an die Oberfläche steigt und Springquellen oder „Fontänen" bildet, wie sie überall vorkommen, aber besonders häufig und ergiebig auf den Feldern von Baku, wo ca. 34% der ganzen Oelgewinnung

[1]) 1′ engl. = 0.305 m.

ihnen entstammen. Einen Begriff von der Leistungsfähigkeit einzelner solcher Quellen gewähren folgende Angaben aus neuester Zeit: Eine am 22. Januar 1891 von der „Kaspischen Gesellschaft" bei Balakhani auf 270 m Tiefe erschlossene Fontäne sprang vom 25. des gleichen Monats an ununterbrochen mit einer Ergiebigkeit von 200 000 Pud (= 3276 Tonnen) Naphta pro Tag; die zugleich ausgeworfenen Sandmassen bedeckten die ganze Umgebung (F. J. f. **1891.** 19). Aus einem ebendaselbst gelegenen Bohrloche der Firma Gebr. Nobel sprang im Anfange des Jahres 1892 eine Fontäne mit der Tagesleistung von 800 000 Pud (Ch. Z. **1892.** 538). Im Februar 1893 trat aus einem Bohrloche der Firma Assavulajeff in Romany bei Baku eine Fontäne, die bei 142 Faden Tiefe und 14″ Rohrdurchmesser in 14 Stunden 500 000 Pud reine Rohnaphta mit solcher Gewalt auswarf, dass von der Lufterschütterung die Fenster der umliegenden Gebäude eingedrückt wurden; dann blieb sie Wochen lang bei einer täglichen Produktion von 700 000 Pud und hatte in 5 Wochen 6 zur Ableitung des vertikalen Abflusses in horizontale Richtung angebrachte Aufsätze von je 15 Reihen gusseiserner Platten durchbohrt. In dieser Zeit musste man 15 Millionen Pud Naphta in den See laufen lassen, weil es nicht möglich war sie aufzufangen (Ch. Z. **1893.** 177. 290. 439). Die grösste regelmässige Ergiebigkeit eines Bohrloches im Washingtonfelde in Pennsylvanien beträgt 600 bis 700 Barrels pro Tag, das berühmte amerikanische Bohrloch Armstrong Nr. 2 in Butler County, gab eine Zeit lang 260 000 Gallons in 24 Stunden.

Natürlich sind solche ungeheuren Ergüsse von ganz besonderer Seltenheit und die durchschnittliche Leistungsfähigkeit der einzelnen Bohrlöcher ist eine sehr viel geringere. Doch wird nach Mendelejeff (Ch. techn. Z. **1887.** Nr. 4) ein Bohrloch im kaukasischen Gebiete als nicht mehr die Bearbeitung lohnend betrachtet, das weniger als 300 Pud pro Tag hergiebt.

Der Transport der geförderten Oelmassen hat zum Theil ausserordentliche Vorkehrungen erforderlich gemacht. Das von den Bohrlöchern direkt in benachbarten grossen Bassins aufgesammelte Oel wird von den Oelfeldern durch eiserne, frei auf der Erde liegende Rohrleitungen nach Baku geschafft, wo in dem Stadttheil „Tschorni Gorod" (schwarze Stadt) ein grosser Theil der Produktion sofortiger Verarbeitung unterliegt. Das übrige Rohöl, sowie die Fabrikate werden entweder in Tankdampfern wolgaaufwärts verschifft, hauptsächlich nach dem Hauptstapelplatze Zarizyn, oder sie gehen in Tankeisenbahnwagen auf der transkaukasischen Bahn nach Batum und Poti, um dann über das Schwarze Meer den Konsumtionsstätten zugeführt zu werden. Der Bau einer gewaltigen Röhrenleitung über den Kaukasus von Baku nach Batum wird schon lange geplant.

Auf den amerikanischen Oelfeldern sind solche Röhrenleitungen, in denen durch kräftige Worthingtonpumpen das Rohöl über Berg und Thal befördert wird, schon seit Jahren im Betriebe und führen die Ausbeute der Bohrlöcher zur weiteren Verarbeitung direkt nach New-York, Philadelphia, Baltimore und Boston von den pennsylvanischen, sowie nach Cleveland und Chicago von den Ohio-Oelfeldern. Diese Leitungen (pipe-lines) gehören besonderen Gesellschaften und die von denselben für das ihnen übergebene Rohöl ausgestellten Cer-

tifikate gehen als Werthpapiere mit Börsenkurs von Hand zu Hand und sind oft Gegenstand der wildesten Spekulation.

Verarbeitung. Wenngleich das Rohöl von Amiano nach John Fairman 1802 zur Strassenbeleuchtung Genuas gedient haben soll und, wie berichtet wird, auch heute noch in gewissen Theilen Russlands Rohöl von den Bauern in alterthümlichen irdenen Lampen gebrannt wird, erwies sich dasselbe in seinem ursprünglichen Zustande doch allgemein aus vielen Gründen als ganz ungeeignet zur Verwendung für Beleuchtungszwecke, und mit fortschreitender Verbreitung des Rohmaterials ging man überall dazu über, erst die brauchbaren Theile aus demselben abzuscheiden und zu reinigen.

Am frühesten scheint eine solche Zerlegung im Kaukasus stattgefunden zu haben, von wo Johann Lerche aus dem Jahre 1735 berichtet (Ragosin, Die Naphta und die Naphtaindustrie), dass das dortige Erdöl für sich nicht gebrannt habe, aber wenn „über-

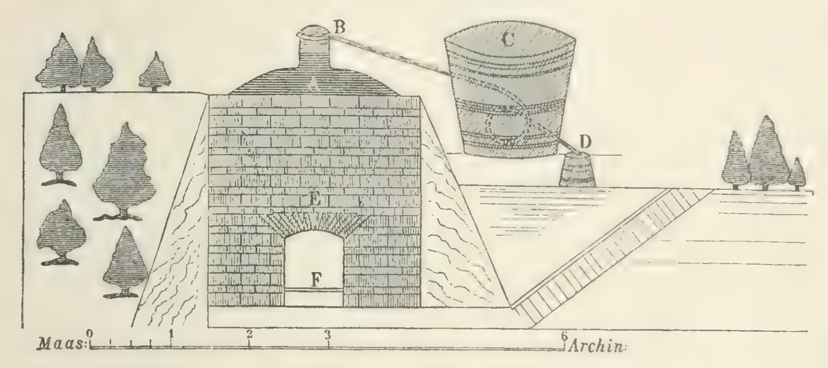


Fig. 93. Aeltester Erdöl-Destillations-Apparat der Gebrüder Dubinin.

getrieben“ ganz hell und leicht entzündlich erhalten worden sei. Dann folgen die schon (S. 179) erwähnten Versuche von Hecker und Mitis, Prag mit dem von ihnen erhaltenen Destillate zu beleuchten, deren Ausführung nur durch ungünstige Umstände verhindert wurde.

Ebenfalls ohne dauerndes Ergebniss verlief die Unternehmung der Gebrüder Dubinin, Leibeigener der Gräfin Panin aus dem Dorfe Nichnj-Londich im Gouvernement Wladimir. In einem Gesuche von 1846 an den Statthalter erbaten sie eine Unterstützung der Regierung, und führten dabei den Nachweis, dass sie schon seit 1823 „schwarze Naphta in weisse“ überführten, erhielten aber diese Unterstützung nicht (Ragosin). Die interessante Zeichnung ihrer Vorrichtungen für die Destillation (Fig. 93), die noch vorhanden ist, geben wir nach Veith wieder. Darin ist:

A ein eiserner Kessel, in einen Ziegelofen eingemauert: in diesen brachten sie 40 Eimer schwarzer Naphta auf einmal,

B ein Kupferdeckel, der nach dem Füllen auf den Kessel kommt,

C eine vom Deckel ausgehende schlangenförmige Kupferröhre, in einem Fasse liegend, das Wasser enthält,

D Holzeimer zum Auffangen der weissen Naphta,

E Einmauerung,

F Heizung mit Zug.

1853 oder 1854 sammelte A. Schreiner in Boryslaw beim Eindampfen von Erdtheer zur Erzielung besserer Wagenschmiere eine klare Flüssigkeit, die sich am Kesseldeckel verdichtet hatte, und brachte sie den Apothekern Ign. Lukasiewicz und Ze in Lemberg zur Untersuchung. Ersterer erkannte sofort den hohen Werth dieser Flüssigkeit als Leuchtstoff, kaufte und destillirte Rohöl in grösserem Maassstabe und beleuchtete 1855 das allgemeine Krankenhaus in Lemberg mit Petroleum. Da er danach in Klenczany sowie an mehreren anderen Orten Galiziens Fabriken anlegte und auch den Erdölbergbau in Bóbrka bei Krosno begründete, muss man Lukasiewicz als den Vater der europäischen Erdölbeleuchtung betrachten.

In den fünfziger Jahren machte Baron Thorman in Russland Versuche, in deren Verfolg 1859 in Surakhani bei Baku eine Fabrik für raffinirtes Leuchtöl nach den Plänen J. v. Liebig's und unter der Leitung von dessen Assistenten Moldenhauer errichtet wurde. Zunächst wurde „Kirr“ (erdwachshaltiger Asphalt) destillirt, der nur 15 bis 20% sehr schweres Oel ergab, dann im nächsten Jahre auf Moldenhauer's Vorschlag unter seinem Nachfolger Eichler leichtere Naphta, aus welcher man sehr helle Brennöle durch die von Eichler gleichzeitig eingeführte chemische Reinigung fabriziren konnte.

In Amerika wurden 1854 von Benjamin Silliman mit der fraktionirten Destillation und der Schwefelsäurereinigung der Destillate die noch heute geltenden Grundsätze für die Verarbeitung des Erdöls eingeführt, einige seit 1857 nach New-York gelangende kleinere Posten noch unvollkommen raffinirten Oeles konnten aber wegen des unangenehmen Geruches und der grossen Feuergefährlichkeit kaum Absatz finden und erst in den nächsten Jahren, als die Fabrikation eine höhere Stufe erreicht hatte und zugleich seit Drake's erfolgreicher Bohrung (1859) die Produktion sich ganz ausserordentlich gesteigert hatte, gewann das Erdöl rasch an Verbreitung und schwang sich in kurzer Zeit, unter Verdrängung des bis dahin gebräuchlichen Kohlenöles, zum einzigen Rohmaterial für Leuchtöl auf.

Die fabrikmässige Destillation zerlegt das Rohöl, nach Höfer, in folgende Theile:

Name	Siedetemperatur	Dichte
I. Leichtflüchtige Oele		
1. Petroleum-Aether (Keroselen, Rhygolen. Sherwood-Oel	40—70°	0,65—0,66
2. Gasolin (Gasolen, Canadol)	70—80°	0,64—0,667
3. C-Petroleum-Naphta (Petroleum-Benzin, Fleckwasser, Safety oil, Danforth oil)	80—100°	0,667—0,707
4. B-Petroleum-Naphta (Ligroin)	80—120°	0,707—0,722
5. A-Petroleum-Naphta (Putzöl)	120—150°	0,722—0,737
II. Leuchtöl (Petroleum, Kerosin, Kerosen)		
Leuchtöl I	150—200°	0,753—0,864
Leuchtöl II	200—250°	
Leuchtöl III	250—300°	

Name	Siede-temperatur	Dichte
III. Rückstände		
daraus: 1. Schwere Oele	über 300°	über 0,83
und zwar: a) Schmieröl (Lubricating oil)		0,7446—0,8588
b) Paraffinöl		0,8588—0,959
2. Cokes.		

Ueber die aus verschiedenen Oelen zu erhaltenden Ausbeuten an den einzelnen Bestandtheilen giebt die folgende Tabelle von Gintl (Kick-Gintl, Techn. Wörterbuch. 5. 618) Aufschluss:

Produkte der Destillation	Rohöl von									
	Penn-sylvanien	Canada	Rangoon (Ostindien)	Rothes Meer (Afrika)	Siary (West-Galizien)	Boryslaw (Ost-Galizien)	Bukowina	Rumänien	Baku (Russland)	Elsass (nach Engler)
	Dichte									
	0,824	0,845	0,885	0,912	0,827	0,842	0,84	0,846	0,865	
	100 Theile liefern									
Leichtflücht. Oele .	15,0	20,0	4,01	2,5	8,50	9,38	10,0	10,00	8,5	—
Leuchtöl I. Qual. .	47,0	50,0	40,70	30,0	44,85	52,49	25,7	61,28	40,7	35—40
„ II. „ .	20,0	19,0	36,99	57,0	24,22	12,57	18,3	20,60	18,3	
Paraffin	—	3,0	6,07	5,2	—	11,40	12,4	2,23	5,0	
Theer	12,0	5,0	4,61	3,7	13,25	2,48	23,6	—	15,0	55—60
Cokes und Verlust .	6,0	2,0	7,62	1,6	9,18	11,10	10,0	5,89	12,5	

Zur Bestimmung der Mengenverhältnisse, in denen die einzelnen Bestandtheile in einem gegebenen Rohöle enthalten sind, dient die fraktionirte Destillation einer Probe und Messung resp. Wägung der Einzelfraktionen. Um dabei die Einhaltung immer gleicher Versuchsbedingungen zu ermöglichen, benutzt man den von Engler (Ch. Z. 1886. 1238) vorgeschlagenen Destillationsapparat (Fig. 94). Das Oel kommt in das Siedekölbchen A von den in der Zeichnung angegebenen Dimensionen, als Kühlapparat dient das 1 cm weite und im ganzen 45 cm lange Kupferrohr b, zur Aufnahme der Destillate, die von Thörner vorgeschlagene Glashahnbürette c, im Kühler B von aussen durch Wasser gekühlt. Dabei können die Fraktionen leicht gemessen und in dem untergestellten Kölbchen C gewogen werden. Für

Fig. 94. Engler's Rohöl-Fraktionir-Apparat

jede Destillation werden 100 ccm abgemessen und so rasch destillirt, dass pro Minute 2 bis 2,5 ccm übergehen. Bei jedesmaligem Erreichen eines Fraktionspunktes wird die Lampe entfernt, das Thermometer um mindestens 20° sinken gelassen und bis zum selben Fraktionspunkt so lange wieder erhitzt, als noch merkliche Mengen übergehen.

Die Verarbeitung des Erdöles im Grossen zerfällt in:

die Rohöldestillation, welche die Zerlegung in leichte Oele, Leuchtöle und Rückstände bezweckt und sowohl periodisch, als auch kontinuirlich betrieben werden kann;

die Rektifikation der leichten Oele oder Benzine;

die Reinigung der Leuchtöl- oder Kerosinfraktion, und

die Verarbeitung der Rückstände.

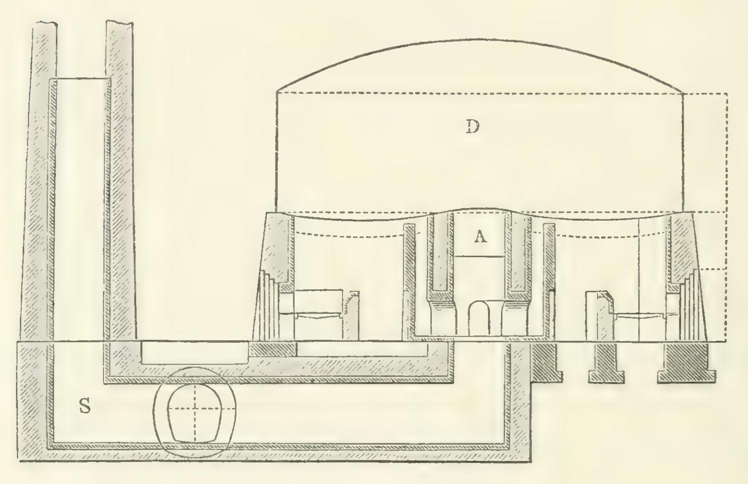


Fig. 95. Dosenkessel. Querschnitt.

Die periodische Rohöldestillation findet statt in Destillationskesseln verschiedener Form und Einrichtung. Die gebräuchlichsten Formen derselben sind:

Dosenkessel (Fig. 95, 96 und 97), unter der Bezeichnung cheese box stills besonders in Amerika sehr gebräuchlich. Kessel D (Fig. 95) von 9,75 m Durchmesser, 2,8 m Höhe und 1200 Barrels Inhalt ist cylinderförmig und mit domförmigem Deckel, sowie, zur Ermöglichung einer Expansion, mit doppelt bombirtem Boden versehen. Die Mitte dieses Bodens wird von dem cylindrischen Ziegelgewölbe A getragen, das zugleich mit dem Schornstein S in Verbindung steht und als Abzug für die Rauchgase der Feuerungen dient. Der Kesselrand ruht auf 17 Gewölben a_1 bis a_{17} (Fig. 96), von denen 16 Feuerungen bilden, das 17. die Ablassvorrichtung enthält. Die Feuerungen sind gegen das Mittelgewölbe gerichtet und verjüngen sich gegen dasselbe. Von drei auf der Kesseldecke befindlichen und mit dem Dom B verbundenen Vertikalrohren 1, 2, 3 (Fig. 97) sind 1 und 3 mit Hähnen versehen. 40 dreizöllige Röhren führen vom Dom nach der Kondensationsvorrichtung. Der Kesselboden besteht aus 8 mm-Stahlblechen, die Seiten aus 8 mm-Schmiedeeisenblechen. Ein Blech-

mantel (jacket) schützt den Kessel gegen Abkühlung. Neuerdings konstruirt man Dosenkessel mit Feuerrohren am Boden wie bei den Waggonkesseln.

Waggonkessel sind ebenfalls in Amerika sehr verbreitet, wo sie bis zu 2500 Barrels Inhalt haben; auch in Baku sind sie im Ge-

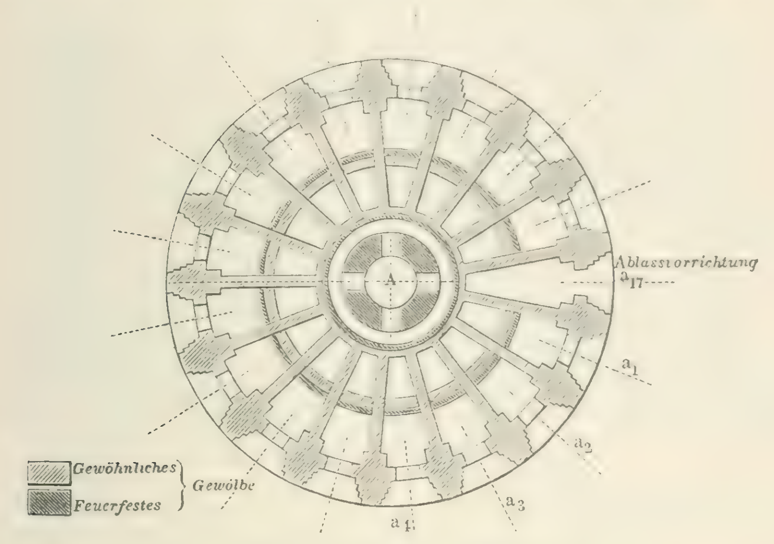


Fig. 96. Dosenkessel. Grundriss.

brauch, wenn auch in kleineren Dimensionen. Fig. 98 und 99 stellen einen Waggonkessel von Baku dar. Derselbe bildet einen 7 m langen, 4 m breiten und 3 m hohen (von der tiefsten Stelle des Bodens bis zum Helm) kastenförmigen Kessel A mit der Breite nach dreifach ge-

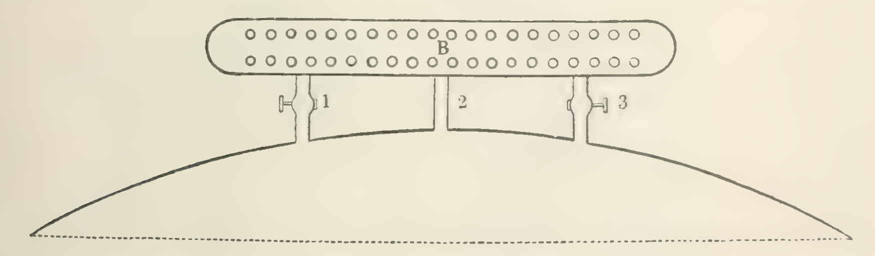


Fig. 97. Dosenkessel. Dach.

welltem Boden, schwach nach oben gewölbtem Deckel und den drei Helmen a, welche die Dämpfe nach dem Kühler abführen; b ist eine Arbeitsöffnung, c sind drei Ablassstutzen für die Rückstände. Die Anordnung der inneren Verstrebungen, sowie die Einmauerung mit Feuerzügen B und B_1 sind aus den Figuren leicht ersichtlich. Von den neben einander angeordneten zwei Rückstandsbrennern r, die in die überwölbten Feuerkanäle B und B_1 einmünden, schlägt die Flamme zum Schutze des Kesselbodens zuerst unter feuerfesten Gewölben hin-

durch, wendet sich am Ende des Kessels, dessen Boden hier auch noch mit feuerfesten Steinen umkleidet ist, wieder nach vorn, um dann in die Höhe zu steigen und zu beiden Seiten des Kessels sich zuerst

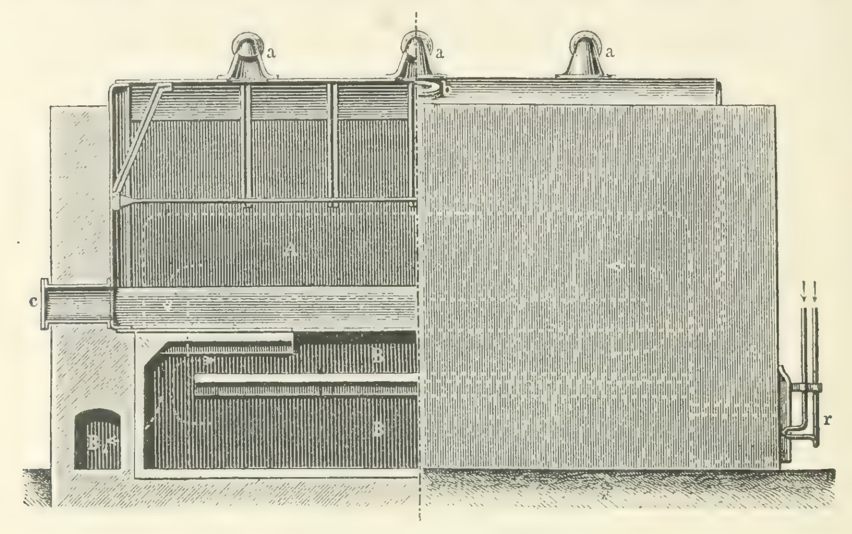


Fig. 98. Waggonkessel. Längsschnitt.

wieder rückwärts, dann abwärts zu wenden und durch den Feuerkanal B_2 in den Schornstein zu entweichen. Bei einem Fassungsvermögen eines solchen Kessels (kleinere Sorte) von etwa 350 MCtr. und einer

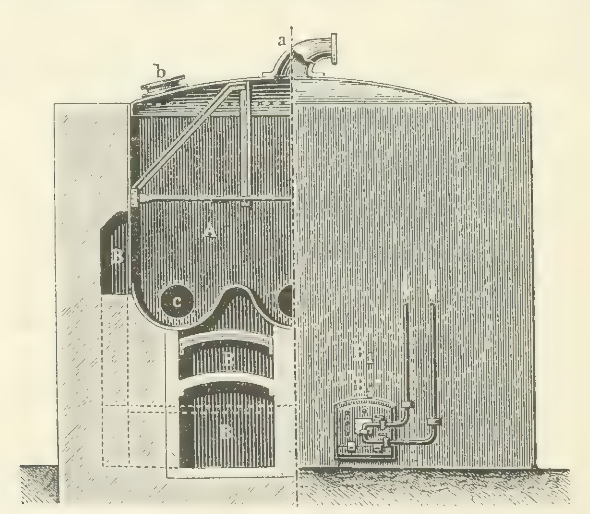


Fig. 99. Waggonkessel. Querschnitt.

Füllung von 300 MCtr. Rohöl können in 24 Stunden $2^1/_2$ Destillationen ausgeführt, also 700 bis 800 MCtr. russischer Rohnaphta destillirt werden, was einer ungefähren täglichen Erzeugung von 200 bis 250 MCtr. Kerosin aus kaukasischem Erdöl entspricht.

Bei einer in Amerika gebräuchlichen anderen Form der Waggonkessel, von 3,73 m Länge und 2500 Barrels Fassungsraum, hat der Boden drei muldenförmige Vertiefungen. Unter jeder derselben befindet sich eine Feuerung, von wo die Flamme erst unter dem Kesselboden hin-, dann durch je zwei in der Vertiefung im Innern des Kessels ge-

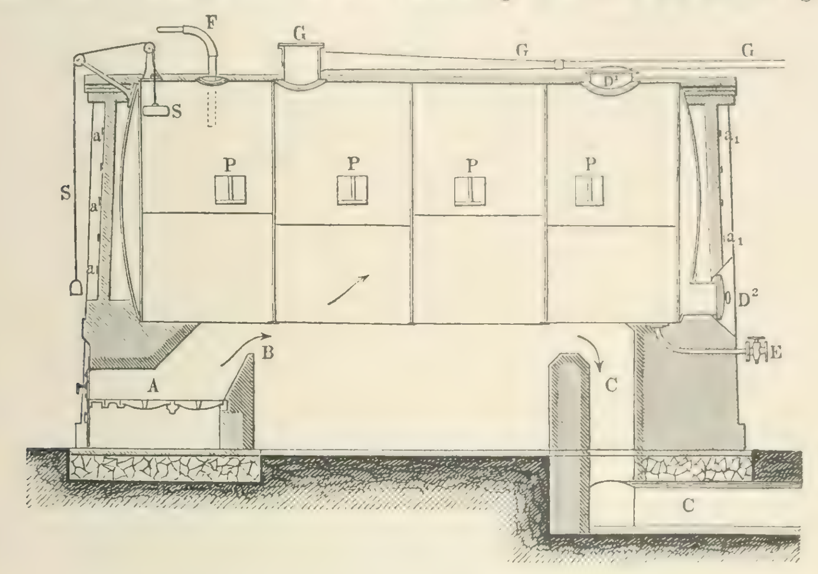


Fig. 100. Walzenkessel mit Unterfeuerung. Längsschnitt.

legene Feuerzüge zurück- und zum Schornstein hin streicht. Der Deckel trägt in der Mitte seiner Breite der ganzen Länge nach einen Aufsatz, von dem 35 in gleichen Abständen angebrachte Gas- und Dampfableitungsröhren zum Kondensator führen.

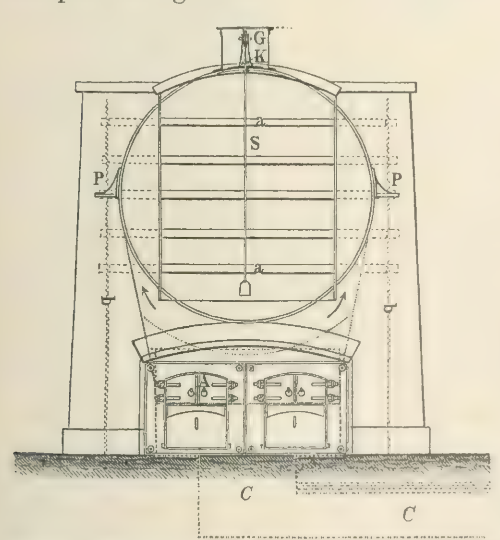


Fig. 101. Walzenkessel mit Unterfeuerung. Querschnitt.

Walzenkessel, die gebräuchlichste, in fast allen kontinentalen und sehr vielen amerikanischen und russischen Fabriken in Benutzung befindliche Form. Diese Kessel sind für grosse wie mittlere Betriebe geeignet und auch sowohl in der Ausnutzung des Brennmaterials, wie in der Beständigkeit gegen Abnutzung den oben angeführten Formen überlegen. Unter den im Einzelnen vielfach von einander abweichenden Konstruktionen unterscheidet man Walzenkessel a) mit Unterfeuerung, b) mit Unter- und Seitenfeuerung, c) mit Unter- u. Innenfeuerung.

Fig. 100 und 101 stellen einen Walzenkessel mit Unterfeuerung dar; derselbe bildet einen liegenden Cylinder mit drei bis vier Pratzen an jeder Seite, an denen er hängt, während seine ganze untere Hälfte vom Feuer umspült wird. *A* ist die Feuerungsanlage, aus einem Doppelrost bestehend, *B* die Feuerbrücke, *C* der Rauchkanal, D_1 und D_2 Mannlöcher, *E* Ablassventil, *F* Füllleitung, *G* Helm für die Destillationsprodukte, *P* Pratzen, *S* ein Schwimmer, der das Flüssigkeitsniveau angiebt, und *a* und a_1 die Stetigkeit des Mauerwerks erhöhende Eisen. Bei einem Fassungsraum von 300 bis 500 Barrels besteht die untere, vom Feuer getroffene Hälfte des Kessels aus 10 bis 16 mm starken Stahlblechplatten, die Dicke der oberen Platten nimmt in zwei Abstufungen bis auf 8 mm ab.

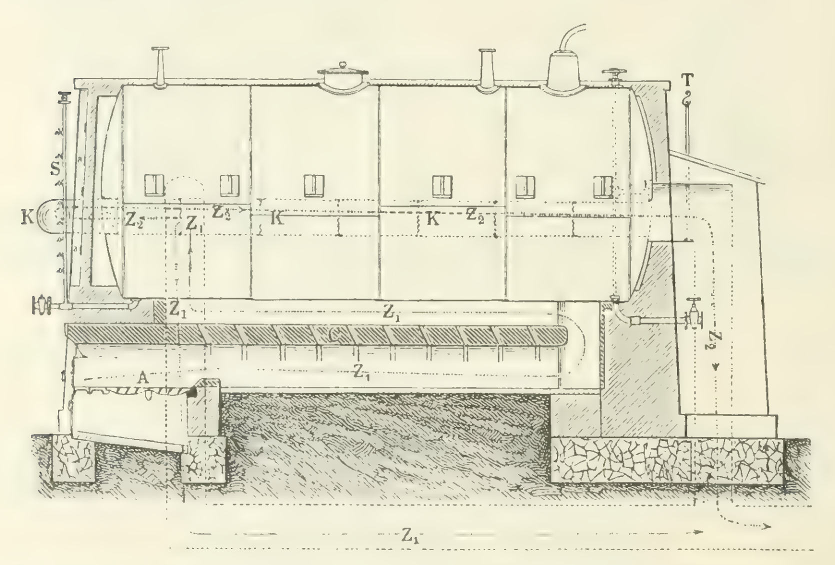


Fig. 102. Walzenkessel mit Unter- und Innenfeuerung. Längsschnitt.

Bei den für Unter- und Seitenfeuerung eingerichteten Walzenkesseln sind die Pratzen etwas unterhalb der Mitte des Kessels angebracht, so dass derselbe nicht auf ihnen hängt, sondern von ihnen unterstützt wird, während er mit dem vorderen und hinteren Ende auf Mauerwerk ruht. Das Feuer geht erst unter einem bogenförmigen Netzgewölbe durch und gelangt dann erst unter den Kessel, der so von der Stichflamme unberührt bleibt. Dann geht die Feuerluft als Seitenheizung weiter. Sobald die Hälfte der Destillation überschritten ist, wird die Seitenheizung durch einen Schieber abgestellt und das Feuer direkt zum Rauchkanal geleitet, was den Betrieb besser zu reguliren gestattet. Diese Konstruktion ist besonders für mittlere Kesselgrössen von 200 bis 300 Barrels Fassungsraum geeignet.

Die Verbindung von Unterfeuerung und Innenfeuerung zeigt Fig. 102 und 103. Auch hier ruht der Walzenkessel an den Längsseiten auf Pratzen, an beiden Enden auf Mauerwerk. Die von *A* erst unter, dann über *C* entlang gehenden Feuergase steigen in zwei Seitenkanälen auf und — dies ist das charakteristische dieser Einrichtung — passiren

die Rohre K und durchstreichen in der Linie $Z_2—Z_2$ durch diese Rohre den Kessel, um am hinteren Ende in den Rauchkanal zu fallen. Ist der Kessel gefüllt und im Betriebe, so werden die Heizgase den beschriebenen Weg machen, sie steigen in den Seitenkanälen auf und ziehen, da Schieber T geöffnet ist, dagegen die Schieber T_1 und T_2 geschlossen sind, durch die Rohre nach dem Rauchkanal. Ist die Destillation schon so weit vorgeschritten, dass der Oelspiegel unterhalb der Rohre sinkt, so schliesst man T, öffnet T_1 und T_2 und zwingt so die Heizgase — da in den Rohren kein Zug herrscht — direkt in den Rauchkanal zu ziehen. So erhält man neben leicht regulirbarem Betriebe eine besonders gute Wärmeausnutzung.

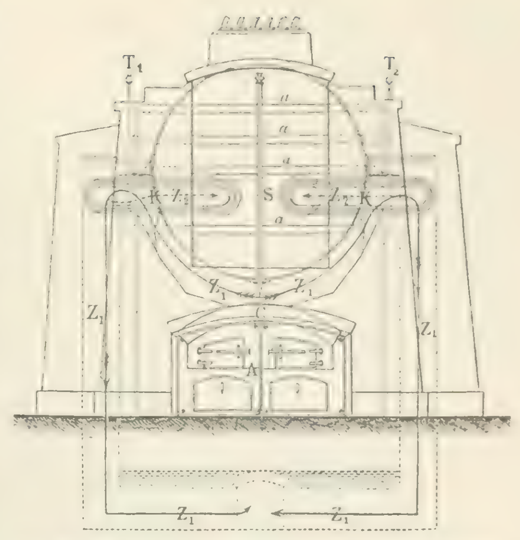
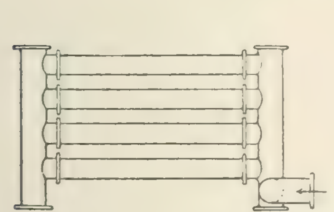


Fig. 103. Walzenkessel mit Unter- und Innenfeuerung. Querschnitt.

Diese Kesselform eignet sich für grössere Betriebe, mit Fassungsraum von 400 bis 700 Barrels und erfordert eine Blechstärke von 14 bis 16 mm für die Feuerplatten, 10 bis 12 mm für die Stirnbleche und Feuerrohre, 10 mm für die übrigen Platten.

Die Kessel werden, wo mehrere im Betriebe stehen, gewöhnlich mit einander zu Batterien mit gemeinsamen Rauchkanälen und Kühlvorrichtungen vereinigt. Als Heizmaterial dienen meistens die Rückstände, auch Rohöl, seltener überhitzter Dampf; in Fabriken, die nicht an der Produktionsstätte des Rohöles liegen, vielfach Kohle.

Zur Verdichtung der aus den Kesseln tretenden Dämpfe dienen:



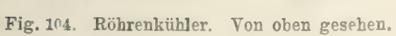


Fig. 104. Röhrenkühler. Von oben gesehen.

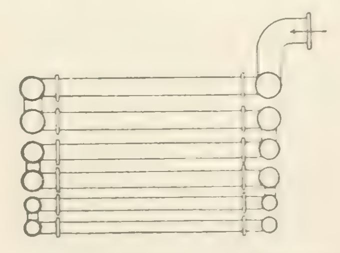


Fig. 105. Röhrenkühler. Seitenansicht.

Schlangenkühler aus geradlinigen Eisenrohren, durch je ein Knie mit einander verbunden und mit schwacher Neigung an den Wänden des quadratischen Kühlbottichs entlang laufend. Die so gebildete Kühlschlange, deren Weite von 250—200 mm bis auf 50—80 mm allmälig abnimmt, wird von dem Destillate von oben nach unten durchlaufen.

Röhrenkühler, aus gusseisernen Röhren gebildet, die zu vieren parallel in einer Ebene und in sechs solchen Schichten über einander gelagert sind, welche abwechselnd mit einander in Verbindung stehen. Fig. 105 zeigt nach Engler die Anordnung von der Seite, Fig. 104 von oben gesehen. Das Ganze steht ebenfalls in einem Wassergefäss.

Parallelrohrkühler, bei denen die Kühlröhren gerade und unverzweigt neben einander in geringer Neigung nach abwärts einen genügend langen Wasserbottich durchstreichen.

Kastenkühler. Die Dämpfe werden in einem Eisenblechbehälter durch die Berührung mit einer grossen Anzahl, von Kühlwasser durchflossener, senkrechter Röhren verdichtet. Diese Methode ist die unvollkommenste und nur noch wenig in Benutzung. Auch Oberflächenkondensatoren nach dem System von Lawrence sollen neuerdings in Anwendung kommen, bei denen die Oeldämpfe einen

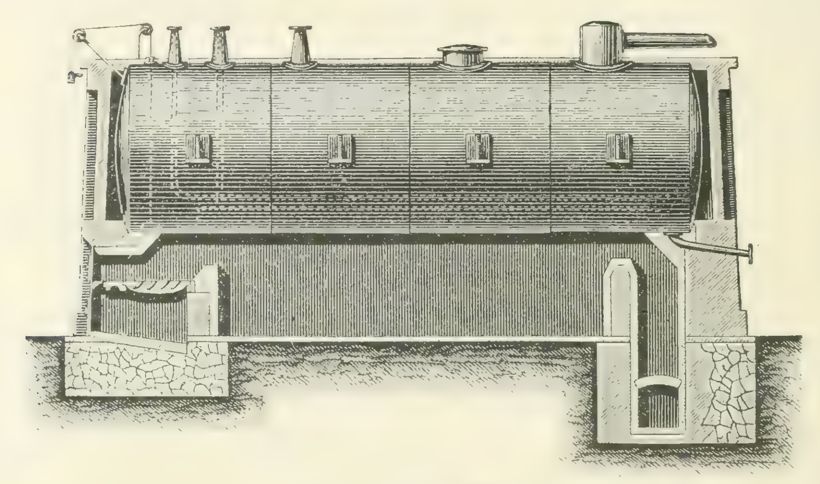


Fig. 106. Rohbenzinblase.

schmalen hohen Wellblechbehälter passiren, dessen Wände aussen von Wasser berieselt werden.

Am Ende des Kühlers treten, besonders zu Anfang der Destillation, mit den flüssigen Destillaten Wasser, das im Rohöl enthalten war, und unkondensirbare Gase aus. Ersteres scheidet man durch geeignete Vorrichtungen ab, letztere werden durch aufwärts steigende Röhren in die Luft oder, wo sie Verwendung finden sollen, in Gasbehälter geleitet.

Im Allgemeinen fängt man auf: Rohbenzin, bis zum spez. Gew. 0,740 bis 0,760, dem etwa der Siedepunkt bei 150 ° C. entspricht, und Leuchtöl- oder Kerosindestillat, mit dem spez. Gew. von ungefähr 0,750 bis 0,860 bis 0,870. Den Rest bilden die Rückstände, deren Hitze noch vielfach zur Vorwärmung der nächsten Rohölportion verwandt wird.

Zur Verarbeitung des Rohbenzins, das die unter I auf S. 194 angeführten Produkte enthält, unterwirft man dasselbe zunächst einer erneuten Destillation. Dazu dienen kleinere stehende oder

liegende Kessel, die indirekt durch überhitzten Dampf von aussen (durch Dampfmantel) oder von innen (durch Dampfschlange) geheizt werden. Einen solchen mit Schlangenheizung, die durch schwaches Aussenfeuer unterstützt wird, zeigt Fig. 106 nach Veith.

Wo man sehr flüchtige Produkte verarbeiten und sehr gut fraktioniren will, muss das Prinzip der Dephlegmation zu Hülfe genommen werden und können alle bei der Spiritus- und Benzolfabrikation beschriebenen Destillations- und Kolonnenapparate dabei in Anwendung kommen. Eine besonders für Benzinrektifikation geeignete originelle Kondensationsvorrichtung, die ebenfalls Veith beschreibt,

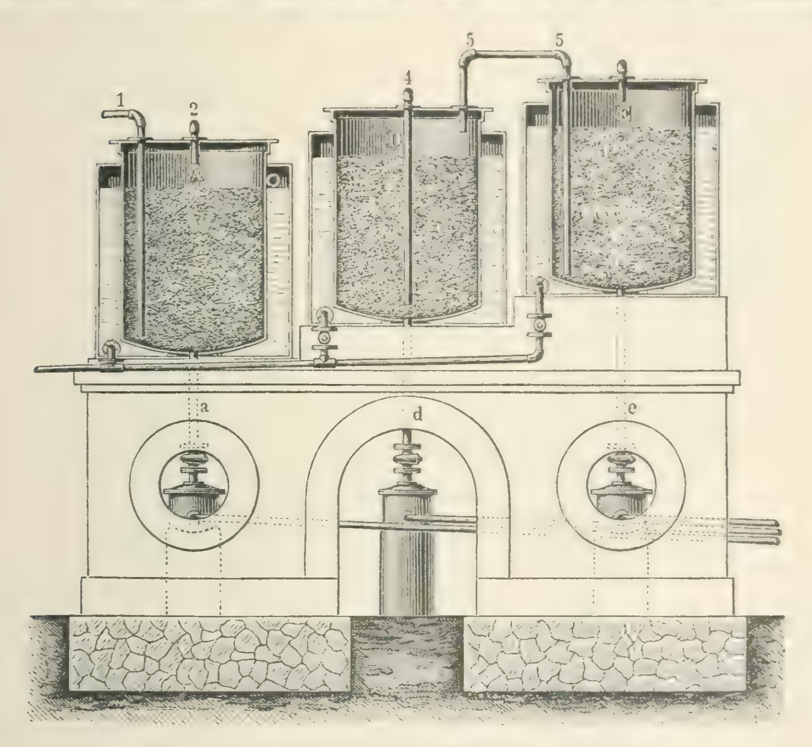


Fig. 107. Benzin-Kondensationsvorrichtung. Längsschnitt.

ist die folgende: Sechs Kühlkästen, die fortwährend mit Wasser gefüllt werden, stehen zu je zweien stufenweise über einander, und fünf von ihnen enthalten je ein cylindrisches Eisengefäss *A B C D E* (Fig. 107, 108 und 109). Diese sind bis zu ¾ ihres Inhalts mit gut gereinigten und entfetteten Eisendrehspähnen gefüllt und mit Eisendeckeln hermetisch verschlossen. In dem sechsten Kühlkasten *F*, der oft Eis enthält, liegt eine Kühlschlange aus Zinn: das Kühlwasser cirkulirt nach dem Gegenstromsystem, indem es kalt bei *F* eintritt und durch *E D C B* nach *A* gelangt, um dort bis zu einem gewissen Grade erwärmt auszutreten, während die vom Destillationskessel kommenden Dämpfe durch *1* in *A* eintreten und in umgekehrter Richtung die Eisencylinder passiren. Dabei verdichtet sich in jedem der Cylinder, je nach der Temperatur des ihn umgebenden Kühlwassers, ein Theil der Dämpfe

und wird durch das entsprechende Vertikalrohr *a* bis *f*, deren Hähne zeitweilig geöffnet werden, und einen geschlossenen Destillatvertheiler in das entsprechende Sammelgefäss abgelassen; die leichtesten Theile werden in *F* verdichtet, unkondensirbare entweichen hier gasförmig.

Zur Entfernung des stechenden „Destillatgeruchs", der den leichten Oelen nun noch anhaftet, dient in der Regel noch eine chemische Reinigung, die von der entsprechenden Behandlung der Leuchtöle sich nicht wesentlich unterscheidet.

Von diesen leichten Destillaten dienen die flüchtigsten (Petroläther, Keroselen, Rhygolen etc.) vom Siedepunkt 40 bis 70° als Extraktionsmittel für Harze, Kautschuck und dergl., auch wohl zur Eisbereitung; die Fraktion 70 bis 80° (Gasolin) zur Extraktion von Oelen und Fetten, zur Karburirung von Leuchtgas, zur Beleuchtung in besonderen (Gasolin-) Lampen, sowie auch zum Betriebe von Motoren. In letzteren spielt das Gasolin entweder die Rolle des Leuchtgases in den Gasmaschinen, welches mit Luft gemischt periodisch zur Explosion gebracht wird[1]), oder die des Wasserdampfes, indem durch seine Expansion direkt die Maschine bethätigt wird[2]). Die höheren Antheile bis 150° werden als Naphta, Benzin, Ligroin, Putzöl in der chemischen Wäsche, als Fleckwasser, sowie in der Gummifabrikation, zur Lösung von Wachs, in der Fabrikation von Harzen, Ceresin und Vaselin, zum Ersatz des Terpentinöls in der Malerei, zum Putzen von Maschinentheilen und Buchdrucklettern, sowie zur Beleuchtung in Ligroinlampen gebraucht.

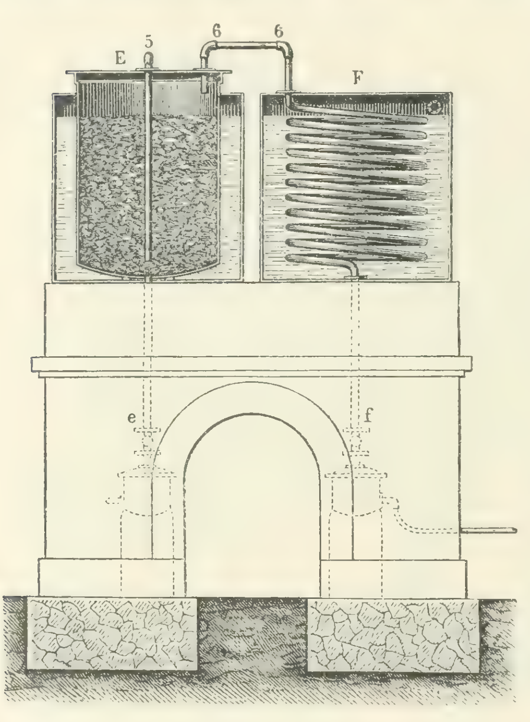


Fig. 108. Benzin-Kondensationsvorrichtung. Querschnitt.

Zur chemischen Reinigung der Leuchtöle behandelt man dieselben hinter einander mit konzentrirter Schwefelsäure und Natronlauge. Die Wirkung der Säure ist eine ziemlich komplizirte, indem sie einerseits die aromatischen Kohlenwasserstoffe unter Bildung von Sulfosäuren und die Olefine in Form von Additionsprodukten

[1]) Vergl. Daimler's Petroleum-Motoren.
[2]) Wie es z. B. — nach einem älteren Vorschlage von Yarrow — in den von Escher, Wyss & Co. konstruirten Naphtabooten der Fall ist.

oder neutralen Schwefelsäureestern (vergl. Heusler B. 28. 498) auflöst, andererseits den grössten Theil der sauerstoffhaltigen Verbindungen — in erster Linie die Petrolsäuren —, sowie auch die Harze, Farbstoffe und Sulfide entfernt. Daneben finden auch Polymerisation und tiefer greifende Zersetzungen einzelner Bestandtheile statt, wie sich aus der Bildung theeriger Massen, der Schwärzung der Säure und dem Auftreten von schwefliger Säure entnehmen lässt. Die Lauge entfernt hauptsächlich die letzten Reste der Säuren und die phenolartigen Bestandtheile. Die Raffinirapparate oder Agitatoren, in denen diese Behandlung stattfindet, sind cylindrische stehende Gefässe aus Schmiedeeisen mit konischen Böden, für die Behandlung mit Säure stets innen mit Blei belegt. Zur Mischung der Flüssigkeiten dient heute wohl allgemein gepresste Luft, die man am untersten Punkte des Bodens aus einer Anzahl kleiner Röhrchen austreten lässt. Man

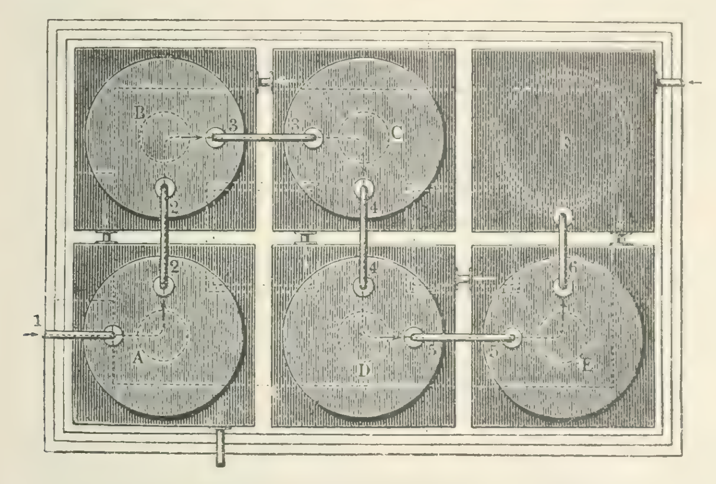


Fig. 109. Benzin-Kondensationsvorrichtung. Grundriss.

verwendet Schwefelsäure von 66° Bé. in Mengen von 1½ bis zu 3½ % des Destillats, je nach der Menge der enthaltenen schweren Oele; bei galizischen und rumänischen Oelen sogar bis zu 5 %. Die Säure wird in mehreren Portionen zugefügt. Zuerst nur 0,1 bis 0,25 %, womit eine Viertelstunde durchgemischt wird; dann lässt man eine halbe Stunde absitzen und zieht die Säure unten ab. Darauf wird der Rest in zwei gleichen Theilen einfliessen gelassen, je eine halbe bis ganze Stunde gemischt, völlig absitzen gelassen und abgezogen. Danach folgt eine gründliche Waschung mit Wasser, um den grössten Theil der zurückgebliebenen Säure zu entfernen, und dieser, meist in einem zweiten, tiefer stehenden Agitator, die Behandlung mit ½ bis 1½ % Natronlauge von 30 bis 33° Bé. und eine neue Waschung mit Wasser.

Die so erhaltene Raffinade ist eine gelbe bis weisse Flüssigkeit, meist von suspendirten Wassertheilchen noch getrübt. Sie wird in grosse Behälter abgelassen, um sich zu klären, oft auch zur raschen Beseitigung des Wassers durch Filtrirbottiche gedrückt, die mit Sägespähnen und Kochsalz beschickt sind, und schliesslich in grossen

flachen Pfannen unter Glasdächern eine Zeit lang an der Sonne gebleicht. Dieser Theil bildet die eigentlich werthvollen Beleuchtungsöle, das Kerosin oder eigentlich sogen. Petroleum, auch unter den Namen Mineral sperm, Astralin, Kaiseröl, Pyronaphta, Möhringöl vorkommend.

Dem geschilderten Verfahren gegenüber bildet der kontinuirliche Betrieb der Rohöldestillation, wo er anwendbar ist, grosse Vortheile. Derselbe setzt das dauernde Vorhandensein grosser

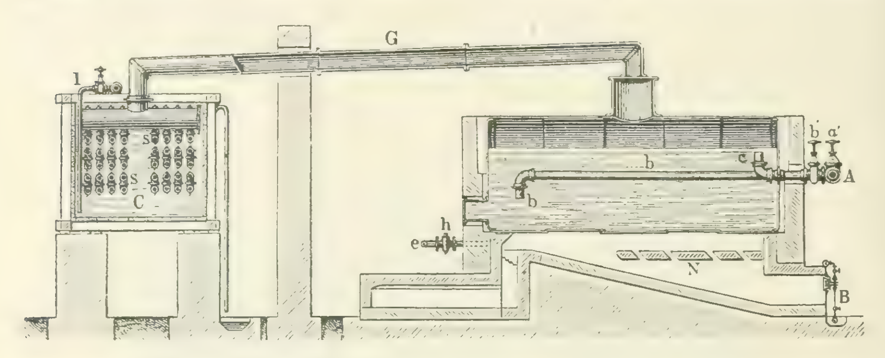


Fig. 110. Rohöl-Destillationskessel für kontinuirlichen Betrieb. Längsschnitt.

Massen von Rohmaterial voraus und gestattet eine rasche und regelmässige Verarbeitung desselben unter Ersparniss von Zeit und Heizmaterial. In Baku, wo die Raffinerien nahe bei den Oelquellen liegen, ist dieses Verfahren in vielfältiger Uebung, während die Verhältnisse auf den amerikanischen Oelfeldern sich nicht dafür eignen. Das am

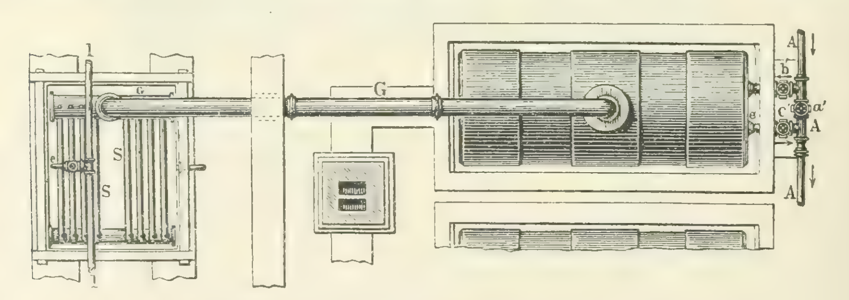


Fig. 111. Rohöl-Destillationskessel für kontinuirlichen Betrieb. Von oben gesehen.

längsten nach diesem Prinzip arbeitende System ist das Nobel'sche, welches in den Werken der genannten Firma in Baku in Gebrauch ist.

Die Kesselanlage derselben bildet eine Batterie von 3 bis 4 Vorwärm- und 14 eigentlichen Destillationskesseln, die in treppenförmiger Anordnung so neben einander aufgestellt sind, dass die Länge der ganzen Reihe 48 bis 49 m, der Niveauunterschied derselben ca. 1,5 m beträgt.

Jeder Einzelkessel (Fig. 110 bis 115 nach Veith) ist cylindrisch, horizontal, ca. 6 m lang, bei 2,4 m Durchmesser und 180 bis 200 m Fassungskraft; geheizt wird bei *B* vermittelst der mit Oelrückständen

gespeisten Forsunka (s. unter „Heizung"); ein Netzgewölbe N schützt den Kessel vor der Einwirkung der Stichflamme. Von dem an der vorderen Stirnseite der ganzen Batterie entlang gehenden Hauptspeiserohr A zweigen sich vor jedem Kessel die Rohre b und c ab; b dient als Füllleitung in der Weise, dass die Naphta aus A durch das geöffnete Ventil b' in die bis zum hinteren Ende des Kessels sich erstreckende und dort abwärts mündende Leitung b tritt. Durch das aufwärts mündende Rohr c und das geöffnete Ventil c' tritt die Naphta nach Abgabe der in jedem Kessel flüchtigen Bestandtheile wieder nach der Hauptleitung A zurück, um in gleicher Weise den folgenden Kessel zu durchfliessen. Ventil a' ist in diesem Falle stets geschlossen, so dass die Naphta gezwungen wird, den Weg durch den Kessel zu machen. Wie ersichtlich, kann im Bedarfsfalle jeder einzelne Kessel aus dem Betriebe ausgeschaltet werden, indem man nur a' öffnet, b' und c'

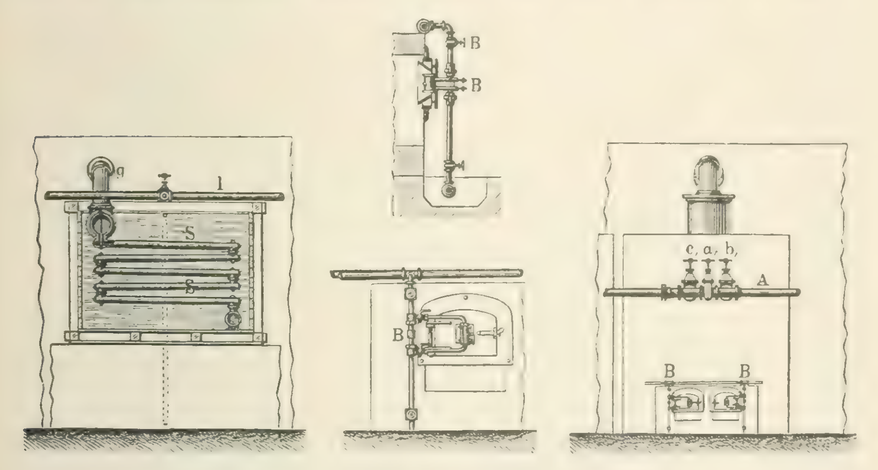


Fig. 112—115. Kontinuirliche Rohöldestillation. Détails.

schliesst. In sämmtliche Kessel wird gespannter Dampf aus verzweigten Rohren zur Unterstützung der Destillation geleitet. Durch den Dom G treten die verdampften Theile der Naphta aus dem Kessel nach der Kühlung S S, deren Wasserzufluss durch die Rohrleitung l geregelt wird. Aus der Ablassleitung e mit Hahn h werden die Rückstände abgezogen, die zur Vorwärmung der Rohnaphta dienen.

Die zur Destillation kommende Rohnaphta durchfliesst zunächst grosse Vorwärmbehälter, in welchen Schlangenröhren gelagert sind. Diese werden von den abziehenden und bis zu 300° heissen Rückständen durchströmt und bringen die Naphta auf eine Temperatur von 110 bis 130°. Dabei giebt sie die leichtesten Oele, höchstens $^1/_3$ %, ab, die sich in besonderen Wasserkühlern verdichten, und wird dann in besondere Fülltrichter gehoben, wo sie sich auf ca. 90° abkühlt und nun durch einen Regulator ununterbrochen der Kesselbatterie zugeführt wird. In den ersten vier Kesseln derselben, welche etwas grösser als die folgenden sind, wird das Benzin abgetrieben, sie heissen „Benzinkessel", während die übrigen die eigentlichen „Kerosinkessel" sind. Die kondensirten Oele werden in ein gemeinsames Haus geleitet, in

Tabelle über den Gang der kontinuirlichen Naphta-Destillation.

	Benzinkessel				Kerosinkessel													
	48	49	50	51	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Temperatur . . . . ° C.	131	153	175	194	195	211	227	234	248	250	256	—	—	—	273	275	285	294
Spez. Gew. 17,5° C.	—	—	—	—	0,784	0,792	0,801	0,809	0,814	0,822	0,827	0,832	—	—	0,834	0,836	0,842	0,847
Temperatur . . . . ° C.	129	159	177	200	206	221	230	238	257	259	—	—	—	280	285	288	297	307
Spez. Gew. 17,5° C.	—	—	—	0,783	0,788	0,798	0,804	0,812	0,818	0,826	—	0,832	—	0,835	0,842	0,846	0,849	0,855
Temperatur . . . . ° C.	133	157	175	—	193	207	218	228	246	247	—	—	267	272	278	283	297	304
Spez. Gew. 17,5° C.	—	—	—	—	0,777	0,785	0,795	0,814	0,811	0,821	—	0,827	0,833	0,834	0,841	0,845	0,849	0,856
Temperatur . . . . ° C.	126	150	179	192	195	219	228	233	243	247	256	—	275	286	294	300	310	315
Spez. Gew. 17,5° C.	—	—	—	0,780	0,786	0,792	0,798	0,805	0,814	0,820	0,827	—	0,837	0,835	0,840	0,845	0,850	0,855

dem daraus die verschiedenen Oelsorten auf Grund der spez. Gew. der Einzelfraktionen hergestellt werden. Die Rückstände laufen in grosse gemauerte Behälter zur Aufbewahrung.

Die nebenstehende Tabelle giebt nach Veith den Gang einiger Destillationen wieder.

Die Horizontalkolumnen enthalten die Temperaturen je einer Destillation und darunter die spez. Gew. der entsprechenden Fraktionen. Man ersieht daraus, dass die Destillation der russischen Rohnaphta bei 130° C. beginnt und bis 300° C. geht und die schwersten Oele, die noch zum Petroleum genommen werden, das spez. Gew. 0,855 bis 0,860 zeigen.

Das Betriebsergebniss der einzelnen Kessel ist ein nahezu konstantes, die hindurchfliessende Naphta giebt in jedem derselben die seiner Temperatur entsprechende Fraktion ab. Die Temperaturen steigen von Kessel zu Kessel um durchschnittlich 7 bis 8° C., die spez. Gew. der Destillate um 0,007 bis 0,010. Neben den allgemeinen Vortheilen des kontinuirlichen Arbeitens weist der Betrieb eine um ca. 36 % grössere Ausbeute auf. Dies rührt von der grossen Verdampfungsfläche her, die bei dem Nobel'schen System durch die Zahl der Kessel und den konstanten hohen Spiegel erreicht wird.

Bei diesem System ist die Anwendung von Dephlegmatoren unerlässlich, da sonst das Mitreissen schwerer Oele in Folge des kontinuirlichen Zulaufes von Naphta leichter möglich ist; man lässt daher die Dämpfe der fünf letzten Kessel durch Separatoren gehen wie sie auch bei periodischer Destillation oft gebraucht werden und in Fig. 116 und 117 *a* und *b* in zwei Formen (nach Engler) dargestellt sind. Von diesen werden auf den letzten drei Kesseln (Nr. 12, 13, 14 der Tabelle) je zwei hinter einander, auf den vorhergehenden (Nr. 10 und 11) nur je einer an-

gebracht. Es kondensiren sich nahezu 25% der Dämpfe und das so gewonnene Schweröl läuft entweder unmittelbar in den Kerosinkessel zurück oder — und dies ist der gewöhnliche Gang — es wird besonders aufgefangen und auf minderwerthige Solaröle verarbeitet.

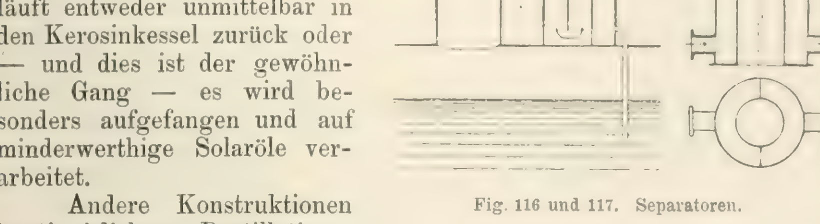


Fig. 116 und 117. Separatoren.

Andere Konstruktionen kontinuirlicher Destillationsapparate lieferten Lenz (D. 264. 227), Mason (D. R. P. 66097), Schuchow und Intschick (F. J. 1888. S. 74), the Kerosene Co. und the Tank Storage Co. (D. R. P. 64330) u. A.

Die Raffination und Reinigung der Destillate ist die gleiche wie oben.

Die nach der Abtreibung der bis 300° siedenden Theile verbleibenden Rückstände (russisch Astatki, tartarisch Masut genannt) bilden eine dickflüssige bis halb konsistente, oft bei gewöhnlicher Temperatur erstarrende Masse von dunkelgrüner bis schwarzbrauner Farbe und brenzlichem, oft stark an Kreosotöle erinnernden Geruche. Dieselben müssen zur Vermeidung sonst leicht eintretender Entzündung in geschlossenen Röhren abgeleitet und gekühlt werden, wobei, wie erwähnt, ihre überschüssige Wärme gewöhnlich zur Vorwärmung der demnächst zu destillirenden Rohölportionen ausgenutzt wird.

Ein grosser Theil dieser Rückstände dient ohne jede weitere Behandlung als Heizmaterial, und besonders im Gebiete von Baku, wo diese Bestandtheile 2/3 des gesammten Rohöles betragen, werden nicht nur die sämmtlichen Feuerungen in den Erdölraffinerien, sondern auch die Lokomotiven der Eisenbahnen in weitem Umkreise, sowie auch die Kessel der auf dem Kaspischen Meere und der Wolga verkehrenden Dampfschiffe damit geheizt. Ueber die dabei zur Verwendung gelangenden Vorrichtungen vergl. den Abschnitt „Heizung". — Ein anderer Theil dient zur Fabrikation von Oelgas (s. dieses) oder nach vorausgegangener Raffination als Schmieröl für weniger empfindliche Maschinenbestandtheile.

Die Darstellung werthvoller Mineralschmieröle durch Destillation der russischen Erdölrückstände ist hauptsächlich seit 1876 durch V. J. Ragosin eingeführt und für die an hochsiedenden schweren Oelen reiche Produktion der Gegend von Baku von grosser Bedeutung. Man bedient sich für dieselbe liegender cylindrischer Kessel mit niedrigen Domen, deren direkte äussere Heizung durch in das Oel geleiteten überhitzten Wasserdampf und ausserdem meistens noch durch Luftverdünnung unterstützt wird. Da hiebei die verschiedenen Oele mit einander vom Dampfe übergerissen werden, muss die Trennung derselben durch geeignete Kühlvorrichtungen erreicht werden. Die dazu am meisten verwandten Separationskühler von Albrecht bilden eine 40 bis 50 m lange Röhrenleitung, aus einer Anzahl einzelner gerader Röhren von 6 bis 7 m Länge zusammengesetzt, die mit schwacher Neigung parallel neben einander liegen und an ihren gekrümmten Ver-

bindungsstellen Ablaufvorrichtungen tragen. Durch diese Vorrichtungen werden die, zuerst nur durch Luftkühlung, weiterhin durch überrieselndes Wasser verdichteten Destillate abgelassen, für die flüchtigsten Theile schliesst sich noch eine Kühlschlange daran. Fig. 118 und 119 zeigt den in den Nobel'schen Fabriken gebräuchlichen Apparat für Schmieröldestillation mit Evakuirung (nach Veith). Hier bezeichnet a b das Ab- und Zuflussrohr für die Rückstände, c den Zutritt des überhitzten Dampfes in den Kessel D; $d d_1$ d_2 sind Dephlegmatoren, die hier die Separationskühlung versehen. Die von ihnen ausgehenden Abflussrohre gehen nach den Kühlschlangen $e e_1$ e_2, aus denen die Destillate durch $f f_1$ f_2 nach den verschiedenen Reservoirs fliessen. H ist der Vakuumapparat mit dem Exhaustorrohr g, dem Wasserrohr h, Abflussrohr h_1 und dem hydraulischen Verschlusse h_2.

Die so erhaltenen Fraktionen unterliegen dann noch einem chemischen Reinigungsprozesse, der dem beim Leuchtöle angewandten ganz analog ist. Nur verlangen diese schweren Oele eine weit grössere

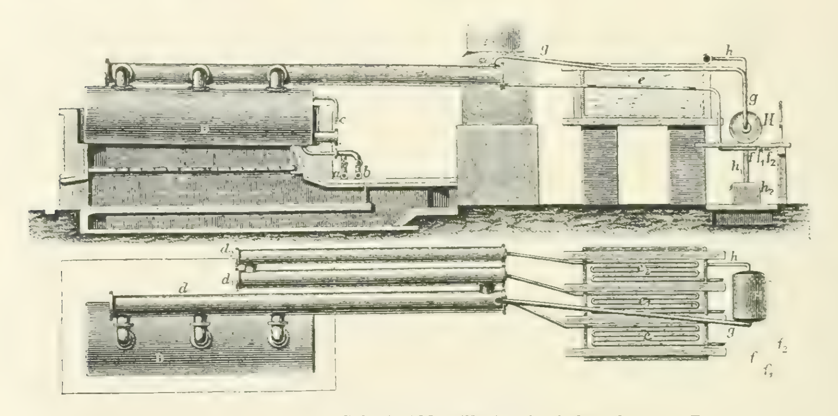


Fig. 118 und 119. Kessel für Schmieröldestillation im luftverdünnten Raume.

Menge von Chemikalien (5 bis 10 % Schwefelsäure im Durchschnitt) und eine Temperatur von 40 bis 60° während der Behandlung. Auch sind hier die Verluste durch die Säuerung viel grösser; sie betragen bei den Leuchtölen 1 bis 3, hier 8 bis 15 %, oft noch mehr. Bei entsprechender Natur der Oele können die leichteren Antheile als Solaröl, Leuchtöl zweiter Qualität bei Benutzung geeigneter Lampenkonstruktionen Verwendung finden.

Ueber die Eigenschaften, Verwendung und Prüfung der Schmieröle ist in Band III ausführlich gesprochen.

Die in den Schmierölkesseln verbleibenden Destillationsrückstände werden, je nachdem sie noch pechartig und plastisch oder schon vollständig vercokt sind, zur Herstellung von Eisenlacken in Benzol gelöst, gleich dem Steinkohlentheer als Bindemittel für Brikets verbraucht oder zur Heizung verwandt.

Aus den ganz schweren Oelen mit spez. Gew. von 0,8588 aufwärts scheidet sich das Paraffin beim Abkühlen in Schüppchen aus und dient zur Kerzenfabrikation sowie als Appretur- und Isolirmaterial etc.

Zur Darstellung von Vaseline[1]) (Mineralfett, Adeps mineralis) dienen in Amerika besonders helle Sorten pennsylvanischen Rohöls, das man über freiem Feuer in offenen Kesseln bei niedriger Temperatur und unter Einblasen eines erhitzten Luftstromes bis zum gewünschten spez. Gew. abdampft und dann zur Entfärbung über erwärmte Thierkohle filtrirt. Auch aus Rückständen galizischer oder deutscher Oele soll sie dargestellt werden, die man — mit oder ohne Verdünnung mit Benzin — durch wiederholte Behandlung mit Schwefelsäure raffinirt. Sie stellt einen durchscheinenden, salbenartigen Körper dar, ein wechselndes Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur fester und flüssiger Kohlenwasserstoffe, die insgesammt gesättigt sind. Sie dient als Salbenkörper für Pomaden und Schminken etc., in der Technik als schützender Ueberzug gegen Oxydation für alle Metalle und Legirungen, zum Einölen der Maschinen und als Wagenfett. Neben dieser „natürlichen“ wird auch eine „künstliche“ Vaseline durch Vermischen von Ceresin (Paraffinum solidum) mit schweren Mineralölen (Paraffinum liquidum) hergestellt, die den gleichen Zwecken dient.

Das „Cracking-Verfahren“, auf der von Thorpe und Young (B. 5. 556) gefundenen Thatsache beruhend, dass die schweren und wasserstoffreichen Oele durch Ueberhitzung unter Abspaltung von Gasen und theilweiser Vercokung in leichtere, aber wasserstoffärmere Kohlenwasserstoffe gespalten werden, ermöglicht es, aus den Rückstandsölen noch beträchtliche Mengen von Leuchtölen zu erhalten, die freilich in Folge ihres geringeren Wasserstoffgehalts an Leuchtkraft den Kerosinen vom gleichen Siedepunkt nachstehen. Die für das Verfahren zu benutzenden Kessel müssen so eingerichtet sein, dass die Oeldämpfe darin möglichst lange mit der glühenden Wandung in Berührung bleiben, wobei die Zersetzung vor sich geht. Die Kessel besitzen cylindrische Form und sind stehend so eingemauert, dass die Flammengase sie in mehreren Zügen bis zum Deckel hinauf umspülen; ausserdem geben grosse Kondensationsdome und anschliessende Dephlegmatoren den übergerissenen schweren Oelen Gelegenheit, zu weiterer Zersetzung zurückzufliessen. Wenn auch die als Nebenprodukt auftretenden 6 bis 8% Gase aufgefangen und verwerthet werden können, ist der Prozess doch immerhin ein theuerer und nur unter besonders geeigneten Verhältnissen anwendbar.

Eine ähnliche Spaltung schwerer Oele in leichte erzielen durch Destillation unter Ueberdruck Krey (D. R. P. 37728) und Laing (engl. Pat. 11757 von 1890), sowie durch Einleitung gepresster Gase bei Beginn der Destillation Dewar und Redwood (D. R. P. 53522), doch haben diese Verfahren sich bei der Erdölverarbeitung noch nicht eingeführt.

Als eine andere spezielle Methode der Erdölbehandlung sei hier noch die von H. Frasch (Amer. Patt. 378246 v. 21. 2. **1888**; 448450 v. 17. 3. **1891**; 487119 v. 29. 11. **1892**; 487246 v. 29. 11. **1892**; 490144 v. 17. 1. **1893**; 500252 v. 27. 6. **1893**) gefundene Entschwefelung übelriechender Erdöle aufgeführt, welche dadurch von hoher wirthschaftlicher Bedeutung ist, dass sie es ermöglicht, aus solchen Oelen, wie

---

[1]) Diese 1871 von R. A. Chesebrough erfundene Substanz erhielt ihren Namen als eine Zusammenziehung von „Wasser“ und „ἔλαιον“ = „Wasseröl“.

z. B. die canadischen und besonders die im Staate Ohio gewonnenen (sogen. Lima-) Oele, die bis dahin nur zur Heizung verwendet werden konnten, brauchbare Leuchtöle zu erhalten. Die Entschwefelung geht nach Lunge so weit, dass der Schwefelgehalt der Oele von 0,75 auf 0,02, zuweilen selbst auf 0,009 % herabgedrückt wird, während nach Witt die Menge des ursprünglich vorhandenen Schwefels 0,5, des im Produkte noch verbleibenden 0,08 % beträgt. Das Verfahren, das wir nach Lunge (ang. Ch. **1894.** 69) beschreiben, beruht auf der von Frasch gefundenen Thatsache, dass fast sämmtliche Schwefelverbindungen entfernt werden, wenn das Oel mit passenden Metalloxyden oder einer Lösung dieser Oxyde in Erdöl so destillirt wird, dass während der ganzen Arbeit immer ein Ueberschuss der Metalloxyde vorhanden ist. Von der grösseren Anzahl nach der Angabe des Erfinders zur Entfernung der, von den Arbeitern „Skunk" (Stinkthier) genannten, Schwefelverbindungen geeigneter Metalloxyde kommt thatsächlich zur Anwendung ein Gemisch von 75 Thle. CuO, 10 Thle. PbO und 15 Thle. Fe_2O_3. Die Entschwefelung wird entweder als „Mischprozess" oder als „Dampfprozess" ausgeführt.

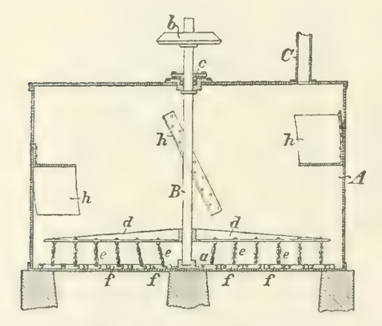


Fig. 120. Blase für Frasch's Mischprozess.

Zum Mischprozess dienen Blasen der in Fig. 120 im senkrechten Durchschnitt dargestellten Form. *A* ist eine cylindrische, schmiedeeiserne Blase, *B* eine stehende Welle, die sich im Fusslager *a* dreht und durch Zahnrad *b* angetrieben wird; durch Stopfbüchse *c* wird *B* im Deckel von *A* gedichtet; *C* ist das Dampfrohr. Welle *B* besitzt nahe am Boden zwei oder mehr horizontale Arme *d*, an denen mit kurzen Ketten *e* eine Anzahl von Schabern *f* hängt, die aus viereckigen Rahmen von Eisenstäben bestehen. Diese dienen zum Aufrühren und Mischen der ungelösten Metalloxyde mit dem Oel und zur Verhinderung eines Ansetzens der sich ausscheidenden Metallsulfide am Blasenboden. Flügel *h h* aus Eisenblech, sind in passenden Entfernungen im Innern der Blase angebolzt und ragen mit der einen Seite in windschiefer Richtung frei hinein. Diese Flügel geben den von den Schabern *f f* aufgerührten Metalloxydtheilchen die Tendenz, nach oben zu steigen, und befördern so ihre gründliche Vertheilung im Oele und eine Uebersättigung des letzteren mit Oxyden. Statt der Kettchen *e e* können auch Drahtseile dienen, die am Boden der Blase hinschleifen und Kettenglieder als Schaber tragen; diese passen sich dem Boden der Blase überall an.

Die Blasen („sweetening stills") fassen bei einem Durchmesser von ca. 8 m 1200 Fässer zu 50 Gallonen à 7,5 Pfund, also im Ganzen etwa 200 t Erdöl. In die Blase kommen ausser der gewöhnlichen Oelfüllung 6800 kg der erwähnten Metalloxyde, die vorher in einem Rührapparat mit so viel Oel zu einem Brei gemischt wurden, dass man ihn pumpen kann. Dann wird destillirt so lange Leuchtöl (Kerosen) übergeht; in 30 Stunden ist die Blase abgetrieben. Das Destillat wird mit Schwefelsäure etc. gereinigt und ist dann fertig. Zum Rückstand

in der Blase setzt man wieder 4500 kg Metalloxyde, mit Oel zum Brei gemischt, füllt mit Rohöl auf, destillirt von neuem und wiederholt dies noch drei Mal, so dass im ganzen fünf Operationen hinter einander ausgeführt werden. Dann zieht man den gesammten, in der Blase verbleibenden Rückstand ab, trennt den flüssigen Theil von den Metallsulfiden durch eine Filterpresse und macht die Sulfide durch einen Röstprozess wieder zugute. In Folge des grossen Ueberschusses an Metalloxyden und der innigen Mischung mit dem Oele wird der Skunk vollständig entfernt.

Der Mischprozess wird in Lima ausschliesslich, in Chicago (Whiting) neben dem Dampfprozess ausgeführt; letzterer arbeitet ausserdem auch in Cleveland.

Für den Dampfprozess dient der Apparat Fig. 121. A ist der Obertheil einer (in diesem Falle gewöhnlich cylindrischen) Blase, aus der die Dämpfe durch die Stutzen $E\,E$ in den Reinigungsapparat abziehen. Dieser besteht aus zwei horizontal liegenden Cylindern B, C, die von einem äusseren Gehäuse D umgeben sind. Diese Cylinder sind 4,8 m lang und 1,65 m im Durchmesser; der untere B ist etwas länger, als der obere C. Ihr Vorderende kann mit dem Gehäuse D bündig abschneiden oder auch aus diesem herausragen; aber ihre Hinterenden liegen innerhalb des Gehäuses D, so dass man sie durch ein innerhalb des letzteren befindliches Rohr a verbinden kann. Der obere Theil des Verbindungsrohres a erhebt sich mittelst eines Krümmers über die Oberseite des Cylinders C, ehe er in diesen eintritt, so dass der flüssige Inhalt von C nicht nach dem Cylinder B herabfliessen kann. Das Gehäuse D liegt horizontal über der Blase A und das sich darin aus dem Dampfe verdichtende Oel kann durch $E\,E$ wieder nach A zurücklaufen. Der Dampfraum von D ist mit dem Innern des unteren Cylinders B durch ein Rohr b verbunden, das von der Oberseite von D nach der Oberseite von B geht. Von dem Obertheile von C führt das Rohr c zuerst durch das mit Steinbruchstücken gefüllte Filter G und dann in den Verdichter F, der von beliebiger Konstruktion sein kann. Mithin muss der aus dem Rohöl in A aufsteigende Dampf durch $E\,E$ nach D eintreten, dann, dem Laufe der Pfeile folgend, um die Cylinder B und C herumspülen, darauf durch b in den Obertheil von B, hierauf aus B durch a nach dem Cylinder C und aus diesem durch c in den Verdichter F gelangen. Das Filter G dient zur Zurückhaltung von mechanisch übergerissenen festen und flüssigen Theilen; da sich dort immer schon etwas Dampf verdichtet, wird durch die

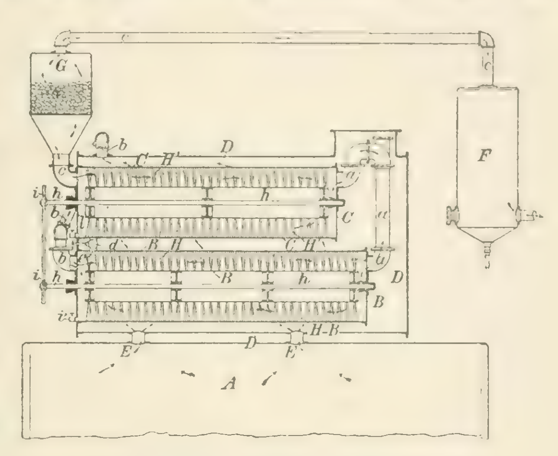


Fig. 121. Blase für Frasch's „Dampfprozess".

entstehende Flüssigkeit das nach *G* übergerissene Metalloxyd oder Sulfid immer wieder nach *C* zurückgespült, so dass sich *G* immer selbst reinigt. In jedem der beiden Cylinder *B* und *C* befindet sich eine Drahtbürste *HH'*, angebracht an den Wellen *h*, die durch Zahnräder *i* in Umdrehung versetzt werden. Die Bürsten *HH'* bestehen aus dünnwandigen Eisencylindern, deren Mantel mit vielen Löchern durchbohrt ist, in denen je vier doppelt zusammen gebogene Stahldrähte mit diesen Biegungen befestigt sind. Die Drähte sind so lang, dass sie den inneren Umfang der Cylinder *B* und *C* berühren. Am Vorderende von *C* befindet sich ein Hahn *l*, durch den man die Entschwefelungsmischung nach *C* einpumpen kann. Zuerst lässt man diese durch *e* nach *B* laufen, bis dieser Cylinder halb gefüllt ist, schliesst dann den Hahn *d* und füllt nun auch *C* zur Hälfte. Wenn eine Operation beendigt ist, lässt man die Oxyde und Sulfide aus *B* durch *i'* ablaufen, lässt den Inhalt von *C* nach *B* einlaufen, bis dieses halbvoll ist, und beschickt *C* durch *l* mit frischer Mischung. Mithin kommt der Oeldampf immer zuerst in Berührung mit schon einmal gebrauchter und dann wieder mit frischer Entschwefelungsmischung. Die Bürsten *HH'* drehen sich etwa zehn Mal in der Minute und indem ihre Drähte in die breiförmige Mischung von oxydhaltigem Oel und überschüssigen Metalloxyd eintauchen, bedecken sie sich mit einer dünnen Schicht davon, an der die Oeldämpfe vorbeistreichen. Diese dünne Schicht erneuert sich fortwährend bei der Umdrehung der Bürsten in der breiförmigen Mischung. Hiedurch kommt der Oeldampf in innigste Berührung mit fortwährend erneutem Metalloxyd, wodurch der Skunk zerstört und sein Schwefel an die Metalle übertragen und in Sulfidform niedergeschlagen wird. Diese Wirkung erzielt das im Oel aufgelöste Metalloxyd, das, sowie es in Form von Sulfid niedergeschlagen wird, sich immer wieder aus dem überschüssig vorhandenen Metalloxyde ersetzt. Dadurch, dass die in *B* vorgereinigten Dämpfe in *C* nochmals mit ganz frischer Mischung zusammenkommen, werden sie ganz vollständig gereinigt und wird namentlich auch das Entweichen von „schwefeligen“ Dämpfen verhindert, das sonst die Destillation von Limaöl für die Umgebung höchst lästig machte.

Die für den Dampfprozess dienenden Blasen („Vapor stills“) fassen nur je 600 Fass = 100 t Oel. Es sind liegende Cylinder von 10,8 m Länge und 3,3 m Durchmesser. Jeder der Cylinder *B* und *C* erhält 2260 kg der Metalloxyde, gemischt mit Oel zu einem pumpbaren Brei. Jede Blase wird alle 24 Stunden abgetrieben und wieder gefüllt.

Der Fraschprozess wird z. Z. in drei Raffinerien zur Behandlung von 65000 Fass Erdöl oder fast 11000 t täglich ausgeführt, woraus seine enorme Wichtigkeit erhellt.

Nach dieser Behandlung erhält man aus dem Ohioöl:

3 % Gasolin vom spez. Gew. 0,65, dienend zur Gasbereitung mittelst durchgepresster Luft;

10 % Stove-Naphta, spez. Gew. 0,68, zum Brennen in dochtlosen Lampen, mit durch einen Dampfstrahl fortgerissener Luft, sowie zur Darstellung von Firnissen und zu anderen Lösungszwecken etc.;

10 % Gas-Naphta, 0,745, zur Erzeugung von Leuchtgas und Karburirung von Wasser- und Retortenleuchtgas (die beiden letztgenannten bilden das Petroleum-Benzin);

33% Kerosen (Leuchtöl), 0,80, theils mit Entflammungstest von 65,5° als gewöhnliches Lampenöl, theils mit einem spez. Gew. von 0,834 und einem Test von 150° zum Brennen in Eisenbahnwagen;

10% leichtes Paraffinöl (Heizöl), zerfallend in

Neutralöl, 0,859, welches hauptsächlich als Zusatz (Verfälschung) zu fetten Oelen dient, nachdem ihm die Fluorescenz durch Ausbreitung in flacher Schicht am Lichte und darauf folgende Behandlung mit Aetznatron und Filtration über Knochenkohle genommen worden, und in

Heizöl, 0,854. Zu diesem Zwecke benutzt man auch das Rohöl, nachdem alles bis zum Kerosen daraus abdestillirt worden („tar" genannt), oder eine Mischung des leichten Paraffinöls von 0,854 mit diesem „Petroleum tar". Solches „fuel oil" diente z. B. zur Dampfkesselfeuerung auf der Chicagoer Ausstellung von 1893;

31% Paraffinöl und Wachs (daraus ½ Pfund festes Paraffin pro Gallon). Das eigentliche Paraffinöl von 0,87 bis 0,925 wird mit überhitztem Dampf behandelt, was seine Zähflüssigkeit sowie seinen Feuertest erhöht und seine Eigenschaft als Schmieröl verbessert, für welches es das hauptsächlichste Material bildet. Zur Abscheidung des Paraffins leitet man vermittelst Röhren eine in der Eismaschine gekühlte Salzlösung durch das Paraffinöl und presst die erstarrte Masse ab, wobei marktfähiges Schmieröl und feste „paraffin scales" sich ergeben;

3% Verlust, wozu auch die in der Blase bleibenden Cokes gerechnet werden, aus denen man vorzügliche Kohlenelektroden macht.

Prüfung des Leuchtöls. Die Prüfung des Brennpetroleums hat sich auf gewisse organoleptische Eigenschaften, das spez. Gew., Entflammungspunkt, fraktionirte Destillation, photometrische Messung und den Nachweis verschiedener, etwa vorhandener Beimengungen zu beziehen.

I. Organoleptische Prüfung. Die Farbe von gutem Leuchtpetroleum soll rein wasserhell, kaum gelblich, aber mit bläulicher Fluorescenz sein. Der Geruch soll schwach, nicht unangenehm, namentlich nicht durchdringend empyreumatisch sein. Bei der fraktionirten Destillation einer grösseren Menge (etwa eines Liters) Petroleum darf sich im späteren Verlauf derselben der Inhalt des Destillationskolbens nicht dunkel und schwarz färben und darf sich kein Geruch nach schwefliger Säure oder Schwefelwasserstoff bemerkbar machen (Gehalt an Schwefelsäure von der Reinigung).

II. Das spez. Gew. bei 15° soll nicht unter 0,795 und nicht höher als 0,804 sein. Hat man es bei anderer Temperatur bestimmt, so ist dasselbe umzurechnen nach der Formel:

$$S = S' + \frac{2}{3}(t - 15),$$

worin S das spez. Gew. bei 15°, S' das direkt ermittelte spez. Gew., t die Temperatur, bei welcher es ermittelt wurde, bedeutet.

III. Entflammungspunkt. Die Temperatur, bei der ein Oel so viel Dämpfe abgiebt, dass dieselben, mit Luft gemischt, brennbar sind, bezeichnet man als seinen Entflammungspunkt (flashing-point, point d'éclair), diejenige, bei der das Oel selbst Feuer fängt, als Entzündungs- oder Brennpunkt (burning- or fire-point, point d'ignition). Der Entflammungspunkt, für den die meisten Kulturstaaten das zulässige Minimum gesetzlich festgelegt haben, dient allgemein der Feststellung, ob ein Oel zum Brennen auf der Lampe angewandt werden darf oder nicht. Zur Ermittelung derselben ist in Deutschland und England die Benutzung des Abel'schen Petroleumprobers, Fig. 122, vorgeschrieben (Abel-test). Die gesetzlichen Flammpunkte der verschiedenen Staaten, auf Abel-test zurückgeführt, sind nach Lobry de Bruyn (Ch. Z. 1896, 251):

England	23° C. Abel-test.
Deutschland	21° C. „
Norwegen	22° C. „
Schweden	40° C. „ vorübergehend auf 36° zurückgeführt.
Dänemark	40° C. im dänischen Apparat = ca. 20° C. Abel.
Frankreich und Belgien . .	Brennpunkt von 35° C., undeutlich präcisirt, wahrscheinlich 25—30° C. Abel.
Oesterreich	Brennpunkt 37,5° C., undeutlich präcisirt.
Japan	Brennpunkt 115° F. (46° C.).
Canada	35° C. Abel, i. J. 1895 auf 30° C. gebracht.
Viele Staaten Amerikas .	100—150° F. (38—65° C. + Brenn- oder Flammpunkt oder 120° F. im Apparat Tagliabue). In mehreren Staaten beinahe oder höher als 40° C. Abel.

Als obere Grenze der Entzündungstemperatur eines brauchbaren Brennpetroleums wird man ungefähr 60° anzusehen haben. Petroleum mit einem noch höheren Entzündungspunkt wird auf den gewöhnlichen Lampen mit trüber oder russender Flamme brennen. Die Bestimmung des Flammpunktes regelt in Deutschland die folgende Vorschrift:

Verordnung vom 24. Februar 1882.

§ 1. Das gewerbsmässige Verkaufen und Feilhalten von Petroleum, welches unter einem Barometerstande von 760 mm schon bei einer Erwärmung auf weniger als 21° des hunderttheiligen Thermometers entflammbare Dämpfe entweichen lässt, ist nur in solchen Gefässen gestattet, welche an in die Augen fallender Stelle auf rothem Grunde in deutlichen Buchstaben die nicht verwischbare Inschrift „Feuergefährlich“ tragen.

Wird derartiges Petroleum gewerbsmässig zur Abgabe in Mengen von weniger als 50 kg feilgehalten oder in solchen geringen Mengen verkauft, so muss die Inschrift in gleicher Weise noch die Worte: „Nur mit besonderen Vorsichtsmassregeln zu Brennzwecken verwendbar“ enthalten.

§ 2. Die Untersuchung des Petroleums auf seine Entflammbarkeit im Sinne des § 1 hat mittelst des Abel'schen Petroleumprobers unter Beachtung der von dem Reichskanzler wegen Handhabung des Probers zu erlassenden näheren Vorschriften zu erfolgen.

Wird die Untersuchung unter einem anderen Barometerstande, als 760 mm vorgenommen, so ist derjenige Wärmegrad massgebend, welcher nach einer vom Reichskanzler zu veröffentlichenden Umrechnungstabelle unter dem jeweiligen Barometerstande dem im § 1 bezeichneten Wärmegrade entspricht.

§ 3. Diese Verordnung findet auf das Verkaufen und Feilhalten von Petroleum in den Apotheken zu Heilzwecken nicht Anwendung.

§ 4. Als Petroleum im Sinne dieser Verordnung gelten das Rohpetroleum und dessen Destillationsprodukte.

§ 5. Diese Verordnung tritt mit dem 1. Januar 1883 in Kraft.

Die Einrichtung des durch Fig. 122 dargestellten Abel'schen Petroleumprobers ist folgende:

1. Petroleumgefäss G. Es besteht aus innen verzinntem Messing von 1,4 mm Stärke mit 51 mm innerem Durchmesser und 58 mm innerer Höhe. Die Aussenwand trägt einen Messingring r, auf welchem zwei Knöpfe zum Aufheben des Gefässes sitzen. Ein nach aufwärts rechtwinkelig gebogener, oben in eine schlanke Spitze endigender Haken h ist an der Innenwand des Gefässes befestigt und dient als Füllungsmarke.

2. Gefässdeckel D mit Drehschieber S und Lampe l. Der Gefässdeckel ist auf den oberen Rand des Gefässes G dicht aufgepasst. An eine kreisförmige Scheibe schliesst sich ein Fortsatz an mit dem Drehzapfen Z für den Drehschieber S und ausserdem zwei Säulchen zur Befestigung des Triebwerkes T. Der Fortsatz ist zum Schutze gegen Wärmestrahlung von unten her mit der Ebonitplatte e bekleidet. Dem Fortsatz gegenüber trägt die Deckplatte das Ansatzrohr a_1 zur Aufnahme des Thermometers t_1, ausserdem befindet sich auf dem Deckel ein

Bügel b zur Aufnahme der Lampe l und ein Metallstift mit einer weissen Perle von 3,75 mm Durchmesser, welche zum Anhalt bei der Regulirung des Zündflämmchens bestimmt ist. In die Platte des Deckels D sind drei viereckige Oeffnungen eingeschnitten, denen zwei Oeffnungen im Drehschieber S entsprechen. Durch Drehung von S öffnet sich zuerst die mittlere der drei Oeffnungen in D, ist diese zu $^3/_5$ frei, so beginnt erst die Aufdeckung der anderen Löcher. Bei der Bewegung von S wird zugleich die Lampe l durch eine auf S fest aufgesetzte Nase n gefasst und so weit geneigt, dass das Zündflämmchen durch die mittelste Oeffnung hindurch bis unter die Oberfläche von D gesenkt ist; kehrt S in seine Anfangsstellung zurück, so nimmt auch Lampe l ihre ursprüngliche Lage wieder ein.

3. Triebwerk *T*. Das Triebwerk ist vom Mechaniker B. Pensky so eingerichtet, dass es eine langsame und gleichmässige Bewegung des Drehschiebers *S* bewirkt und derartig regulirt, dass die nach und nach erfolgende Aufdeckung der drei Oeffnungen gerade in zwei vollen Zeitsekunden beendet ist und dass, nachdem dies geschehen, der Schieber *S* schnell wieder in seine Anfangslage zurückgeführt wird.

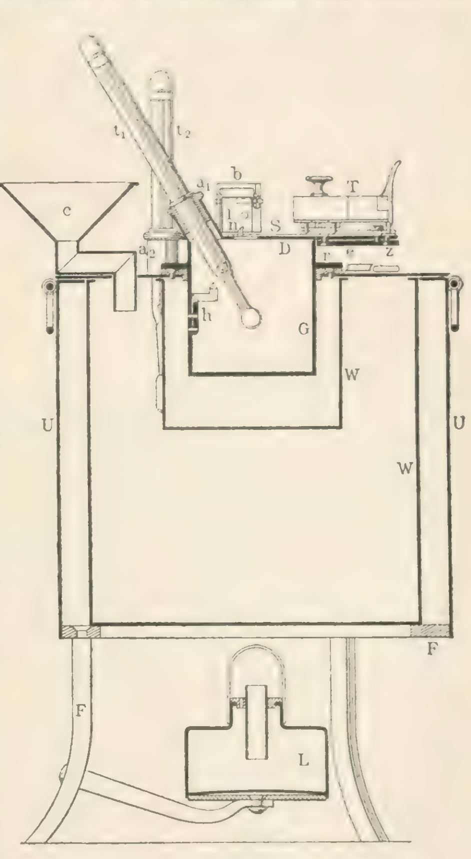


Fig. 122. Abel's Petroleumprober.

4. Wasserbehälter *W*. Derselbe besteht aus zwei Metallcylindern, die an eine ringförmige Deckplatte so angelöthet ist, dass die Platte den Raum zwischen beiden Cylindern, den eigentlichen Wasserbehälter, abschliesst, während der Raum des inneren Cylinders offen bleibt. Der offene Raum ist zur Aufnahme des Petroleumgefässes bestimmt. Auf dem inneren Rand der Deckplatte ist zur Verminderung der Wärmeleitung ein Ebonitring befestigt, die Deckplatte trägt ferner das Ansatzrohr a_2 zur Aufnahme des Thermometers t_2, ausserdem den Trichter c zum Eingiessen des Wassers, ein winkelförmiges Abschlussrohr für das überschüssige Wasser und zwei als Handhaben dienende Ringe.

5. Dreifuss *F*. Auf den Tragring desselben, auf den der Wasserbehälter aufgesetzt wird, ist zugleich der Umhüllungsmantel *U* aufgepasst. Der eine Fuss von *F* trägt vermittelst eines Armes eine Platte zur Aufnahme der Spirituslampe *L*.

6. Thermometer t_1. Es ist in das Petroleumgefäss G zu senken. Die Skala ist in halbe Grade des hunderttheiligen Thermometers getheilt und reicht von $+ 10^0$ bis mindestens $+ 35^0$.

7. Thermometer t_2. Es ist in den Wasserbehälter zu senken; die Skala ist in ganze Grade getheilt, die Theilung reicht von $+ 50^0$ bis $+ 60^0$, bei 55^0 ist der Theilstrich roth eingelassen.

Die Anweisung zur Benutzung des Apparates findet sich in der Bekanntmachung vom 20. April 1882.

1. Für die Untersuchung des Petroleums ist ein möglichst zugfreier Platz in einem Arbeitsraum von der mittleren Temperatur bewohnter Zimmer zu wählen. Als mittlere Temperatur gilt eine solche von 21^0.

2. Vor Entnahme der Petroleumproben aus den Lagerfässern hat man sich zu vergewissern, dass der Inhalt der letzteren geeignet durchgemischt ist. Liegt

die Vermuthung vor, dass dies nicht geschehen ist, und lässt sich die Durchmischung nicht sofort nachholen, so ist mittelst eines Hebers aus dem oberen und dem unteren Theile des Fasses je eine Probe zu nehmen; beide Proben sind dann in einen verschliessbaren Behälter zu giessen und durch einander zu schütteln. Die Petroleumproben sind bis zum Beginn der Untersuchung in geschlossenen Behältern innerhalb des Arbeitsraumes aufzubewahren.

3. Vor Beginn der Untersuchung wird der Stand eines geeigneten im Arbeitsraume befindlichen Barometers in ganzen Millimetern abgelesen und auf Grund desselben nach folgender Tafel derjenige Wärmegrad des Petroleums (s. Nr. 12) ermittelt, bei welchem das Proben durch das erste Oeffnen des Schiebers anzufangen hat.

Bei einem Barometerstande	erfolgt der Beginn des Probens
von 685 bis einschliesslich 695 mm	bei 14,0°
von mehr als 695 „ „ 705 „	„ 14,5
„ „ „ 705 „ „ 715 „	„ 15,0
„ „ „ 715 „ „ 725 „	„ 15,5
„ „ „ 725 „ „ 735 „	„ 16,0
„ „ „ 735 „ „ 745 „	„ 16,0
„ „ „ 745 „ „ 755 „	„ 16,5
„ „ „ 755 „ „ 765 „	„ 17,0
„ „ „ 765 „ „ 775 „	„ 17,0
„ „ „ 775 „ „ 785 „	„ 17,5

4. Weicht der nach 3 gefundene Barometerstand von dem Normalbarometerstand um mehr als 2,5 mm nach oben oder nach unten ab, so ist noch derjenige Wärmegrad zu ermitteln, welcher bei dem jeweiligen Barometerstande dem Normalentflammungspunkte entspricht und massgebend ist. Zu diesem Zwecke sucht man in der obersten Zeile der Umrechnungstabelle (s. u.) die der Höhe des beobachteten Barometerstandes am nächsten kommende Zahl auf und geht in der mit dieser Zahl überschriebenen Spalte bis zu der fünften Zeile hinab. Die Zahl, auf welche man in dieser Zeile trifft, bezeichnet den massgebenden Wärmegrad, unter welchem das Petroleum entflammbare Dämpfe nicht abgeben darf, wenn es nicht den Beschränkungen in § 1 der Verordnung vom 24. Februar 1882 unterliegen soll. (Beispiele: Zeigt das Barometer einen Stand von 742 mm, so liegt der massgebende Wärmegrad bei 20,3°, zeigt es jedoch 744 mm, so liegt derselbe bei 20,5°.)

5. Nach Ausführung der in Nr. 3 und 4 vorgeschriebenen Ermittelungen wird der Prober, zunächst ohne das Petroleumgefäss, auf einer ebenen und horizontalen Tischplatte so aufgestellt, dass die rothe Marke des in den Wasserbehälter eingetauchten Thermometers sich nahezu in gleicher Höhe mit den Augen des Untersuchenden befindet und diesem gerade gegenüberliegt.

6. Hierauf wird der Wasserbehälter durch den Trichter mit Wasser von + 50° bis + 52° so weit gefüllt, dass dasselbe anfängt, durch das Abflussrohr abzulaufen. Ist Wasser von der erforderlichen Wärme anderweitig nicht zu beschaffen, so kann man den Wasserbehälter des Probers selbst unter Anwendung der beigegebenen Spirituslampe oder eines Gasbrenners dazu benutzen, das Wasser vorzuwärmen. Bei dieser Art der Vorwärmung ist aber jedenfalls eine Ueberhitzung des Tragrings an dem Dreifusse zu vermeiden.

7. Die mit einem rundgeflochtenen Dochte versehene Zündungslampe wird mit loser Watte angefüllt und so lange Petroleum auf die Watte gegossen, bis diese und der Docht sich gehörig vollgesogen haben. Hierauf wird der nicht angesogene Ueberschuss an Petroleum durch Auftupfen mit einem Tuche entfernt, die Watte aber in der Lampe belassen. Die Mündung der Dochttülle ist zugleich von etwa anhaftendem Russe zu befreien. Unterlässt man es, den nicht angesogenen Ueberschuss von Petroleum aus der Lampe zu entfernen, so kann derselbe während des Probens durch die Tülle hindurch sickern und durch Verschmieren der Schieberöffnungen die Untersuchung stören.

8. Das Petroleumgefäss und sein Deckel nebst zugehörigem Thermometer werden nunmehr, jedes für sich, gut gereinigt und erforderlichenfalls mit Fliesspapier getrocknet. Bei der Reinigung des Petroleumgefässes ist darauf zu achten, dass nicht die geringste Spur von früher untersuchtem Petroleum darin zurückbleibt. Die Reinigung des Deckels richtet sich vorzugsweise auf Reinhaltung der Deckel- und Schieberöffnungen; um zu denselben gelangen zu können, zieht man das Triebwerk auf (s. Nr. 12), setzt den Drehschieber in Bewegung und hält ihn

gerade dann fest, wenn die Oeffnungen vollständig aufgedeckt sind. Auch die Hülse zur Aufnahme des Thermometers ist mit Fliesspapier zu trocknen.

Der Schluss aller dieser vorbereitenden Massnahmen besteht darin, dass das Petroleum, falls seine Temperatur nicht mindestens 2° unter dem gemäss Nr. 3 ermittelten Wärmegrad liegt, bis zu 2° unter letzterem abgekühlt wird. Das Gefäss ist auf dieselbe Temperatur zu bringen wie das Petroleum und, falls es zu diesem Zwecke in Wasser getaucht wurde, aufs neue sorgfältig zu trocknen. Um die Feststellung der Temperatur des Petroleums vor seiner Einfüllung ganz zu umgehen, empfiehlt es sich, den Behälter, welcher das zu untersuchende Petroleum enthält, vor Beginn der Untersuchung in einen mit kaltem Wasser gefüllten Topf einzuhängen und darin eine Zeitlang zu belassen. Bei genaueren Untersuchungen, wie sie für schiedsrichterliche und ähnliche Zwecke nöthig werden können, ist es rathsam, das zur Kühlung des Petroleums benutzte Wasser stets auf nahezu derselben Temperatur von + 11° zu erhalten und das Petroleum so lange im Kühlwasser zu lassen, bis es annähernd die nämliche Temperatur angenommen hat. Für Fälle dieser Art ist ferner mit Rücksicht auf die unter Nr. 11 für dieselben anempfohlene Methode zur Befüllung des Gefässes letzteres unmittelbar vor den Proben auf eine Temperatur von etwa + 8° abzukühlen. Auch dies geschieht durch Einhängen in Wasser, dem erforderlichenfalls etwas Eis beigegeben wird.

9. Nach Beendigung aller Vorbereitungen und nach genügender Vorwärmung des Wasserbades wird dieses mit Hülfe der Spirituslampe auf den durch eine rothe Marke an dem Thermometer des Wasserbehälters hervorgehobenen Wärmegrad von + 54,5 bis + 55° gebracht.

10. Inzwischen wird das Petroleum mit Hülfe einer Glaspipette behutsam in das Gefäss so weit eingefüllt, dass die äusserste Spitze der Füllungsmarke sich eben noch über den Flüssigkeitsspiegel erhebt. Eine Benetzung der oberhalb der Marke liegenden Seitenwandungen des Gefässes ist unter allen Umständen zu vermeiden; sollte sie trotz aller Vorsicht erfolgt sein, so ist das Gefäss sofort zu entleeren, sorgfältig zu trocknen und mit frischem Petroleum zu befüllen. Etwaige an der Oberfläche des Petroleums sich zeigende Blasen werden mittelst der frischen Kohlenspitze eines eben ausgebrannten Streichhölzchens vorsichtig entfernt. Das Gefäss ist beim Füllen auf einer ebenen und horizontalen Tischplatte aufzustellen und zwar in thunlichster Nähe des Wasserbehälters, um es zu ermöglichen, dass das Gefäss später in den Behälter ohne Schütteln eingehängt werden kann (vergl. Nr. 11). Man lässt das Petroleum stets in der Mitte, niemals in der Nähe der Wand in das Gefäss einlaufen. Die Entstehung von Blasen wird vermieden, wenn man während des Füllens das Ende der Pipette in die Flüssigkeit eintauchen lässt. Für genauere Untersuchungen der in Nr. 8 angegebenen Art sind korrekte und möglichst übereinstimmende Füllungen des Gefässes von wesentlicher Bedeutung. Bei einiger Uebung lassen sich dieselben mit weitgehender Genauigkeit dadurch erreichen, dass man sich neben der grösseren Pipette noch einer kleineren bedient und folgendermassen verfährt. Mittelst der grösseren Pipette giesst man unter aufmerksamer Beobachtung der Füllungsmarke so lange Petroleum in das Gefäss ein, bis die Spitze der Füllungsmarke eben zu verschwinden anfängt. Hierauf taucht man die kleinere Pipette in das Petroleum ein und saugt etwas davon wieder auf, aber nur so viel, dass die Spitze gerade aus der Flüssigkeit wieder heraustritt. Die Veränderung der Niveauhöhe in Folge des Aufsaugens darf kaum merklich sein. Wenn bei genaueren Untersuchungen trotz sorgfältiger Arbeit Blasen entstehen sollten, so ist das Gefäss zu entleeren und die Befüllung zu wiederholen. Unmittelbar nach der Einfüllung wird der Deckel auf das Gefäss gesetzt. Es ist hierbei darauf zu achten, dass die unterhalb des Triebwerkes befindliche Ebonitplatte nicht auf die Knöpfe des Gefässes aufzuliegen kommt und dadurch ein vollständiges Aufsetzen des Deckels auf das Gefäss unmöglich macht. Bevor der Deckel aufgesetzt wird, ist das Thermometer t_1 in das auf dem Deckel befindliche Ansatzrohr so weit einzuschieben, bis der vorspringende Rand seiner Hülse sich auf das Ansatzrohr auflegt.

11. Das befüllte Petroleumgefäss wird hierauf mit Vorsicht und ohne das Petroleum zu schütteln, in den Wasserbehälter eingehängt, nachdem konstatirt ist, dass der Wärmegrad des Wasserbades + 55° beträgt. Die Spirituslampe wird nach dieser Konstatirung ausgelöscht. Für die genaueren Untersuchungen (s. Nr. 8 und 10) ist es nöthig, das Schütteln des Petroleumgefässes, dessen vollständige Vermeidung auch bei grösster Vorsicht sich nur schwer durchführen lässt, dadurch ganz auszuschliessen, dass das leere Gefäss in den Wasserbehälter eingehängt und hierauf erst seine Befüllung mit Petroleum bewirkt wird. Diese muss dann aber

verhältnissmässig schnell vor sich gehen, um zu verhüten, dass durch den Einfluss des warmen Wasserbades das Petroleum schon während der Füllung sich bis zu der nach Nr. 3 ermittelten Temperatur erwärmt. Aus diesem Grunde ist auch (s. Nr. 8) in solchen Fällen dafür zu sorgen, dass das Gefäss vor dem Einhängen eine Temperatur von + 8° annimmt. Hatte die Wärme des Wasserbades 55° bereits überschritten, so ist sie durch Nachgiessen kleiner Mengen kalten Wassers in den Trichter des Wasserbehälters bis auf 55° zu erniedrigen.

12. Nähert sich die Temperatur des Petroleums in dem Petroleumgefässe dem nach Nr. 3 ermittelten Wärmegrade, so brennt man das Zündflämmchen an und regulirt dasselbe dahin, dass es seiner Grösse nach der auf dem Gefässdeckel befindlichen weissen Perle ungefähr gleichkommt. Die Grösse des Zündflämmchens ist von nicht unbeträchtlichem Einfluss auf das Ergebniss der Untersuchung; bei der Vergleichung des Flämmchens mit der Perle ist nicht bloss der weisse leuchtende Theil der Flamme, sondern die letztere ihrem ganzen Umfange nach in Betracht zu ziehen, und die Flamme ist so zu reguliren, dass sie von vorn gesehen ebenso breit erscheint wie die Perle. Ferner zieht man das Triebwerk auf, indem man den Knopf *b* desselben in der Richtung des darauf markirten Pfeiles bis zum Anschlag dreht.

13. Sobald das Petroleum den für den Anfang des Probens vorgeschriebenen Wärmegrad erreicht hat, drückt man mit der Hand gegen den Auslösungshebel *k*, worauf der Drehschieber seine langsame und gleichmässige Bewegung beginnt und in zwei vollen Zeitsekunden vollendet. Der Druck auf den Auslösungshebel darf nur kurze Zeit dauern, er muss jedenfalls vorher aufhören, bevor der Drehschieber seine Bewegung vollendet hat. Während dieser Zeit beobachtet man, indem man jede störende Luftbewegung, namentlich auch das Athmen gegen den Apparat vermeidet, das Verhalten des der Oberfläche des Petroleums sich nähernden Zündflämmchens. Um jede Luftbewegung während der Beobachtung fernzuhalten, stellt man eine Glasscheibe vor den Apparat. Nachdem das Triebwerk zur Ruhe gekommen ist, wird es sofort von neuem aufgezogen, und man wiederholt die Auslösung des Triebwerkes und den Zündungsversuch, sobald das Thermometer im Petroleumgefäss um einen halben Grad weiter gestiegen ist. Dies wird von halbem zu halbem Grad so lange fortgesetzt, bis eine Entflammung erfolgt. Das Zündungsflämmchen wird sich besonders in der Nähe des Entflammungspunktes durch eine Art Lichtschleier etwas vergrössern, doch bezeichnet erst das blitzartige Auftreten einer grösseren blauen Flamme, welche sich über die ganze freie Fläche des Petroleums ausdehnt, das Ende des Versuchs und zwar auch dann, wenn das in vielen Fällen durch die Entflammung verursachte Erlöschen des Zündflämmchens nicht eintritt.

Derjenige Wärmegrad, bei welchem die Zündvorrichtung zum letzten Male, d. h. mit deutlicher Entflammungswirkung in Bewegung gesetzt wurde, bezeichnet den Entflammungspunkt des untersuchten Petroleums.

14. Nach der Beendigung des ersten Probens ist die Prüfung in der vorgeschriebenen Weise mit einer anderen Portion desselben Petroleums zu wiederholen. Zuvor lässt man den erwärmten Gefässdeckel abkühlen, währenddessen man das Petroleumgefäss zu entleeren, in Wasser abzukühlen, auszutrocknen und frisch zu beschicken hat. Auch das in das Gefäss einzusenkende Thermometer und der Gefässdeckel sind vor der Neubeschickung des Petroleumgefässes sorgfältig mit Fliesspapier zu trocknen, insbesondere sind auch alle den Deckel- oder den Schieberöffnungen noch anhaftenden Petroleumspuren zu entfernen. Vor der Einsetzung des Gefässes in den Wasserbehälter wird das Wasserbad mittelst der Spirituslampe wieder auf 55° erwärmt.

15. Ergiebt die wiederholte Prüfung einen Entflammungspunkt, welcher um nicht mehr als einen halben Grad von dem zuerst gefundenen abweicht, so nimmt man den Mittelwerth der beiden Zahlen als den scheinbaren Entflammungspunkt an, d. h. als denjenigen Wärmegrad, bei welchem unter dem jeweiligen Barometerstande die Entflammung eintritt. Beträgt die Abweichung des zweiten Ergebnisses von dem ersten einen Grad oder mehr, so ist eine nochmalige Wiederholung der Prüfung erforderlich. Wenn alsdann zwischen den drei Ergebnissen sich grössere Unterschiede als 1,5° nicht vorfinden, so ist der Durchschnittswerth aus allen drei Ergebnissen als scheinbarer Entflammungspunkt zu betrachten. Sollten ausnahmsweise sich stärkere Abweichungen zeigen, so ist, sofern es sich nicht um sehr leichtes, beim ersten Oeffnen des Schiebers entflammtes und deshalb unzweifelhaft zu verwerfendes Petroleum handelt, die ganze Untersuchung zu

wiederholen. Soll zu irgend welchen Zwecken der Entflammungspunkt eines Petroleums, das schon beim ersten Oeffnen des Schiebers entflammt und den Beschränkungen des § 1 der Verordnung vom 24. Februar 1882 jedenfalls unterworfen ist, direkt ermittelt werden, so muss für den Beginn des Probens eine niedrigere Temperatur angenommen werden, als nach Nr. 3 vorgeschrieben ist, und zwar geht man mit der Anfangstemperatur nach und nach so weit zurück, bis in wiederholten Probungen beim ersten Oeffnen des Schiebers nicht wieder sofortige Entflammung auftritt.

16. Ist der nach Nr. 15 gefundene, dem Mittelwerthe der wiederholten Untersuchungen entsprechende Entflammungspunkt niedriger, als der nach Nr. 4 ermittelte massgebende Entflammungspunkt, so ist das untersuchte Petroleum den Beschränkungen des § 1 der Verordnung vom 24. Februar 1882 unterworfen. Will man noch denjenigen Entflammungspunkt ermitteln, welcher bei Zugrundelegung des normalen Barometerstandes an die Stelle des unter dem jeweiligen Barometerstande gefundenen Punktes treten würde, so sucht man zunächst in der dem letzteren Barometerstande entsprechenden Spalte der Umrechnungstabelle (s. S. 222) diejenige Gradangabe, welche dem beobachteten Entflammungspunkt am nächsten kommt. Hierbei werden Bruchtheile von einem halben Zehntel oder mehr für ein volles Zehntel gerechnet, geringere Bruchtheile aber unberücksichtigt gelassen. In der Zeile, in welcher die hiernach berechnete Gradangabe steht, geht man bis zu derjenigen Spalte, welche oben mit 760 überschrieben ist. Die Zahl, bei welcher jene Zeile und diese Spalte zusammentreffen, zeigt den gewünschten, auf den Normal-Barometerstand umgerechneten Entflammungspunkt an. (Beispiel: Der Barometerstand beträgt 727 mm. Da eine besondere Spalte für 727 mm in der Tabelle nicht vorhanden ist, so ist die mit 725 mm überschriebene Spalte massgebend. Das erste Proben habe ergeben 19,0°, das zweite 20,5°, das hiernach erforderliche dritte 19,5°. Der Durchschnittswerth beträgt somit 19,67°. Dasselbe wird abgerundet auf 19,7°. In der mit 725 überschriebenen Spalte findet man als der Zahl 19,7 am nächsten kommend die Zahl 19,8. In der Zeile, in welcher diese Zahl steht, findet man jetzt in der mit 760 überschriebenen Spalte die fettgedruckte Zahl **21,0**. Die letztere ist somit der auf den Normal-Barometerstand umgerechnete Entflammungspunkt.)

IV. Die fraktionirte Destillation ist unerlässlich zur Beurtheilung des Werthes eines Erdöles hinsichtlich seiner Leuchtkraft, falls man nicht umständliche photometrische Messungen vornehmen will. Sie klärt auch darüber auf, ob ein Petroleum beispielsweise Zusätze von leichter siedenden Kohlenwasserstoffen (Petroleumbenzin u. dergl.) oder von schweren Oelen erhalten hat. Seit den letzten Jahren wird das in Deutschland konsumirte Petroleum, um es dem Abeltest ohne sorgfältige Abscheidung der leichter siedenden Kohlenwasserstoffe genügen zu lassen, mit grösseren Mengen schwerer Oele versetzt. Die Destillation wird nach der S. 195 beschriebenen Methode ausgeführt; einen noch mehr vervollkommneten Apparat für dieselbe beschreibt Kissling (Ch. Z. 1895. 778). Bei einem Gehalt von höchstens 5% unter 150° siedender Bestandtheile kann das geprüfte Petroleum als genügend gefahrlos gelten, obwohl man sich davor zu hüten hat, nach den Resultaten der fraktionirten Destillation die Feuergefährlichkeit taxiren zu wollen. Enthält ein Leuchtöl nicht über 15% oberhalb 270° siedender Bestandtheile, so brennt es in den Lampen gut. Je höher der Prozentgehalt an diesen Schwerölen ist, desto schlechter brennt das Oel, weil mit steigendem Siedepunkt und spez. Gew. die Petroleumöle immer schwerer von den Lampendochten aufgesogen werden und weil die schwer siedenden Oele beim Brennen einen cokesartigen Kohlenring am Dochte abscheiden.

V. Die photometrische Prüfung erfolgt nach der unter „Lichtmessung" angegebenen Methode.

VI. Sonstige Prüfungen. a) Mit gleichem Volumen Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,53 geschüttelt, soll das Petroleum die Säure nicht dunkel färben, obwohl es selbst heller dabei zu werden pflegt.

b) Eine Probe Petroleum mit Natronlauge vom spec. Gew. 1,2 geschüttelt, soll keine Farbenänderung der letzteren verursachen und nach dem Sauermachen mit Salzsäure sollen keine organische Säuren ausfallen; sonst ist die Gefahr der „Erdöltrübung" vorhanden. Die Trübung (Opalisiren) und Farbenänderung des Erdöles sind verbunden mit einer Qualitätsverschlechterung (zuckende, rauchende

Flamme). Die Ursache derselben liegt in der Bildung von sulfonsauren und petrolsauren Salzen bei der Behandlung mit Schwefelsäure, welche man deshalb von einer Vor- und Nachbehandlung mit Natronlauge (1 : 3) begleiten lässt.

c) Zur Prüfung der Färbung des Handelserdöles kann man Stammer's Erdölcolorimeter (D. 264. 287) benutzen. Als Vergleichsobjekte hat man dafür in Russland verdünnte Kaliumbichromatlösungen von stufenweise steigender Konzentration eingeführt. Die dadurch festgelegten üblichen Handelsmarken führen die Bezeichnungen: Water White, Superfine White, Prime White, Standard White, Good Merchantable.

Umrechnungstabelle[1]).

Barometerstand in mm													
650	655	660	665	670	675	680	685	690	695	700	705	710	715
Entflammungspunkt nach Graden des hunderttheiligen Thermometers													
15.5	15,6	15,7	15,8	15,9	16,1	16,2	16,4	16,6	16,7	16.9	17,1	17,3	17.4
16.0	16,1	16.2	16,3	16.4	16,6	16,7	16.9	17.1	17,2	17,4	17,6	17,8	17.9
16.5	16,6	16,7	16,8	16.9	17,1	17,2	17,4	17,6	17.7	17,9	18,1	18,3	18.4
17,0	17,1	17,2	17,3	17.4	17,6	17,7	17.9	18,1	18,2	18.4	18,6	18,8	18,9
17,5	17,6	17,7	17.8	17,9	18.1	18.2	18,4	18,6	18,7	18.9	19.1	19,3	19,4
18,0	18.1	18,2	18,3	18.4	18,6	18,7	18.9	19,1	19,2	19,4	19,6	19.8	19.9
18.5	18,6	18,7	18.8	18,9	19,1	19,2	19.4	19.6	19,7	19,9	20.1	20.3	20.4
19.0	19,1	19.2	19,3	19.4	19,6	19.7	19,9	20,1	20.2	20,4	20,6	20.8	20.9
19.5	19.6	19,7	19.8	19.9	20,1	20,2	20,4	20,6	20.7	20,9	21,1	21,3	21.4
20,0	20.1	20.2	20,3	20.4	20,6	20,7	20,9	21,1	21,2	21.4	21,6	21,8	21.9
20.5	20.6	20,7	20,8	20.9	21.1	21.2	21,4	21,6	21,7	21.9	22,1	22,3	22.4
21.0	21,1	21,2	21,3	21,4	21,6	21,7	21,9	22,1	22,2	22.4	22,6	22,8	22.9
21,5	21,6	21,7	21,8	21.9	22.1	22,2	22,4	22,6	22,7	22,9	23,1	23,3	23,4

Barometerstand in mm													
720	725	730	735	740	745	750	755	760	765	770	775	780	785
Entflammungspunkt nach Graden des hunderttheiligen Thermometers													
17,6	17.8	18.0	18,1	18.3	18,5	18,7	18.8	19.0	19.2	19.4	19.5	19,7	19.9
18.1	18,3	18.5	18.6	18,8	19.0	19,2	19.3	19.5	19.7	19,9	20.0	20.2	20.4
18.6	18.8	19.0	19.1	19.3	19.5	19.7	19.8	20.0	20.2	20.4	20.5	20,7	20.9
19.1	19.3	19.5	19.6	19.8	20.0	20.2	20.3	20.5	20.7	20.9	21.0	21.2	21.4
19.6	19.8	20.0	20.1	20.3	20.5	20,7	20.8	21.0	21,2	21,4	21,5	21.7	21,9
20.1	20,3	20.5	20.6	20.8	21.0	21,2	21,3	21.5	21,7	21.9	22,0	22.2	22.4
20.6	20.8	21.0	21.1	21.3	21,5	21,7	21,8	22.0	22.2	22.4	22,5	22.7	22.9
21.1	21.3	21.5	21,6	21.8	22.0	22.2	22,3	22.5	22,7	22.9	23.0	23,2	23,4
21.6	21,8	22,0	22.1	22,3	22.5	22,7	22.8	23.0	23,2	23,4	23,5	23.7	23.9
22,1	22.3	22,5	22,6	22,8	23,0	23.2	23.3	23.5	23.7	23.9	24,0	24.2	24.4
22.6	22.8	23.0	23,1	23.3	23.5	23,7	23.8	24.0	24.2	24.4	24,5	24.7	24.9
23.1	23,3	23,5	23.6	23,8	24,0	24,2	24,3	24.5	24.7	25,9	25,0	25.2	25,4
23.6	23,8	24.0	24,1	24,3	24,5	24,7	24,8	25.0	25.2	25,4	25,5	25,7	25,9

[1]) Diese Tabelle kann durch Anfügung weiterer Horizontalreihen auch für Petroleumsorten mit höheren Entflammungspunkten nutzbar gemacht werden. Es ist zulässig, die Tabelle noch um 20 Horizontalreihen zu erweitern, deren letzte demnach mit der Zahl 31,5 beginnt und mit 35,9 schliesst.

Wirthschaftliches und Statistik. Die Zahl der Erdölbrunnen in den Vereinigten Staaten betrug im Jahre 1889:

Pennsylvanien und New-York	31 768
Ohio	2 640
West-Virginien	623
Californien	89
Colorado	22
Die übrigen Staaten	21
	35 163

An Rohöl wurde gefördert:

im Jahre . .	1859	1860	1870	1880	1890	1891
Barrels[1]) . .	2000	500 000	5 260 745	26 286 123	45 822 672	54 291 980

im Jahre . .	1892	1893	1894
Barrels . .	50 509 136	48 412 666	49 344 516

Exportirt wurden nach Rothwell:

	1870		1880		1890	
	Gallons[1])	Dollars	Gallons	Dollars	Gallons	Dollars
Rohöl	10 403	2 237	36 748	2 772	96 573	6 535
Naphta	5 423	565	15 115	1 345	12 462	1 051
Leuchtöl	97 309	29 864	286 132	29 048	550 873	39 826
Schmieröl . . .	7	3	5 607	1 142	32 091	4 767
Rückstände u. alles Andere	—	—	3 178	199	1831	92
	Pfund		Pfund		Pfund	
Paraffin	2	0,4	4234	392	59 693	2920

	1891		1892	
	Gallons	Dollars	Gallons	Dollars
Rohöl	96 723	5 366	104 397	4 696
Naphta	11 424	868	16 393	1 038
Leuchtöl	531 445	34 880	589 418	31 826
Schmieröl	33 210	5 000	34 027	5 130
Rückstände u. alles Andere	1003	61	403	38
	Pfund		Pfund	
Paraffin	56 076	3979	96 876	4 160

Die Ausfuhr vertheilte sich bezüglich ihrer Bestimmungsorte:

	1891	1893	1894
Rohöl			
Europa	84 255 126	98 668 456	106 498 307
Nord-Amerika	7 158 969	13 012 152	15 426 042
Andere Länder.	1 000	22 900	2 000
	91 415 095	111 703 508	121 926 449

[1]) 1 Fass oder Barrel = 42 Gallons = 159 l = ca. 145 kg; 7 Barrels = 1 Tonne zu 1000 kg.

	1891	1893	1894
Raffinirte Naphta			
Europa	11 941 807	17 076 989	15 242 221
Nord-Amerika	86 910	122 237	173 649
Süd-Amerika	71 192	55 940	79 777
Asien und Ozeanien	55 005	32 596	57 057
Afrika	16 143	1 492	3 050
	12 171 147	17 304 005	15 555 754
Leuchtöl			
Europa	382 046 273	463 319 916	490 252 345
Nord-Amerika	11 837 373	12 984 762	14 182 838
Süd-Amerika	21 904 889	28 551 080	23 341 806
Asien und Ozeanien	147 168 474	138 597 976	195 212 962
Afrika	8 058 806	8 206 932	7 049 455
Andere Länder	85 990	579 150	329 220
	571 119 805	642 239 816	730 368 626
Schmieröl			
Europa	31 446 869	29 216 557	35 406 610
Nord-Amerika	570 380	1 043 770	1 725 709
Süd-Amerika	889 610	1 207 232	1 509 708
Asien und Ozeanien	582 392	888 032	1 433 191
Afrika	25 479	77 266	115 359
	33 514 730	32 432 857	40 190 577
Rückstände (per Fass)			
Europa	9 508	10 404	2 056
Nord-Amerika	28 833	2 202	2 973
Andere Länder	175	276	—
	38 066	12 882	5 029

Die Rohölförderung Russlands belief sich nach Mancke („Ein Weltmonopol in Petroleum", Berlin 1895):

im Jahre 1832	auf 2 466 t	im Jahre 1890	auf 3 914 820 t
1840	„ 3 622	1891	„ 4 498 000
1865	„ 9 080	1892	„ 4 690 000
1870	„ 27 911	1893	„ 5 318 000
1880	„ 409 698	1894	„ 4 873 000

Und die Anzahl der thätig gewesenen Quellen wird (Ch. I. **1896**. 397) angegeben:

für das Jahr	1890	1891	1892	1893	1894	1895
auf	356	458	448	458	532	622

Der Export von Erdölfabrikaten aus Baku belief sich in der ersten Hälfte des Jahres 1890 in Tonnen auf:

Produkte	Durch den Kaspi-See	Mit der transkaukas. Bahn	Mit Fuhrwerk	Summe
Leuchtöle	194 183	393 553	292	588 028
Schmieröle	4 868,3	33 930	—	38 798,3
Goudron und andere Rückstände	872 193	70 160	146	942 499
Rohöl	59 496	8 653	1483	69 622
	1 130 740,3	506 296	1921	1 638 957,3

Von kaukasischem Leuchtöle wurden im Jahre 1890 verbraucht (nach B. H. Z. **1893**. 61):

in England	7 870 000 Pud
Oesterreich	6 489 000
der Türkei	2 583 000
Griechenland	2 242 000
Belgien	2 095 000
Italien	1 740 000
den Donaustaaten	592 000
Holland	562 000
Deutschland	422 000
Frankreich mit Algier	194 000
Malta	82 000
Portugal	16 000
Indien, Siam, Birma, China und auf den Philippinen	12 589 000
zusammen	37 785 000 Pud

Die Erdölproduktion des Deutschen Reiches[1]) betrug

im Jahre . . .	1890	1891	1892	1893	1894	1895
	15 226	15 315	14 527	13 974	17 232	17 051 t

An Petroleum (Leuchtöl) wurde in denselben Jahren

eingeführt . .	646 804	675 528	743 433	765 100	824 396	783 654 t
ausgeführt . .	151	150	95	156	38 719	39 365

Im Grosshandel wurden für Petroleum an deutschen Handelsplätzen (nach der Ch. Ztg.) folgende Preise gezahlt:

	Petroleum — 100 kg mit Fass					
	amerikanisches, white raffinirt				russisches	
	Bremen 4 Mon. Ziel unverzollt	Danzig 20% Tara	Hamburg 1% Decort unverzollt	Stettin 20% Tara	Breslau 20% Tara	Lübeck Nobel-, 3 Mon. Ziel oder baar 1% Sconto
	M.	M.	M.	M.	M.	M.
1879	16.29	23,04	16,88	18.30	—	—
1880	17,16	27,58	17,22	18,80	—	—
1890	13,27	24,20	13,42	—	22,37	21,97
1891	12,56	23,13	12,88	22,10	21,31	22,20
1892	11,08	21,46	11,69	20,67	20,46	21,03
1893	9,54	19,33	9,83	18,33	19,02	19,36
1894	9,72	19,08	10,02	18.07	18,19	18,53
1895	13,48	22,58	13,60	22,18	21,23	22,04
1896	12,42	21,61	12,54	20,93	19.85	20,41

Die Petroleumproduktion der österreichisch-ungarischen Monarchie belief sich nach Wischin (Ch. Techn. Z. **1895**. Nr. 15):

im Jahre . . .	1886	1890	1891	1892	1893
auf	110 925	149 273	160 708	164 436	178 735 t

Die gesammte Jahreserzeugung der Welt an Erdöl berechnet Weeks unter Zugrundelegung verschiedener Jahresergebnisse in Barrels:

Vereinigte Staaten (1893)	48 412 666 Bls.
Canada (1890)	798 406
Peru (1890)	350 000
Argentinien (1891)	21 000
Amerika zusammen	49 582 072

[1]) Einschliesslich Luxemburg.

Baku (1893)	33 104 126 Bls.
Sonstiges Russland (1890)	251 543
Russland zusammen	33 355 669
Oesterreich-Ungarn (1890)	816 000
Deutschland (1892)	103 323
Frankreich (1892)	70 000
Italien (1891)	8 085
Grossbritannien (1892)	1 525
Europa zusammen	998 933
Indien (1891)	146 107
Japan (1890)	48 027
Asien zusammen	194 134
Andere Länder (geschätzt)	200 000
Im Ganzen	84 330 808 Bls.

Als Antheile an der Gesammtmasse ergeben sich daraus:

für Amerika	58,80%
Russland	39,54
Europa	1,18
Asien	0,23
Sonstige Länder	0,25
	100,00

Der Jahresverbrauch an Leuchtpetroleum beziffert sich auf den Kopf der Bevölkerung in den einzelnen Ländern nach Mancke:

in Russland	auf 5,0 kg	in Deutschland	auf 15,0 kg
Skandinavien	„ 10,0	Holland	„ 26,0
England	„ 13,4	Belgien	„ 38,0
Dänemark	„ 13,9	den Vereinigten Staaten	„ 75,0
der Schweiz	„ 14,8		

Speziell das Anwachsen des deutschen Verbrauchs zeigt die folgende Tabelle. Der Konsum auf den Kopf der Bevölkerung betrug:

in den Jahren 1866/70 . . .	1,87 kg	in den Jahren 1886/90 . .	11,61 kg
1871/75 . . .	3,75	1888	11,82
1876/80 . . .	5,40	1891	13,53
1880	5,96	1892	14,72
1881/85 . . .	8,54	1893	15,01

Literatur. H. Perutz, Die Industrie der Mineralöle, des Petroleums, des Paraffins und der Harze (Wien 1868 u. 1880). — H. Höfer, Die Petroleumindustrie Nordamerikas (Wien 1877). — Leo Strippelmann, Die Petroleumindustrie Oeterreich-Deutschlands (Leipzig 1878). — Neuhof-Suski, Petroleumvorkommen in Ungarn. Oesterr. Ch. u. Techn. Ztg. **1892**. 945. 973. 1008. 1036. — V. Ragosine, Die Naphta und die Naphta-Industrie (Petersburg 1884). — G. Krämer, Ueber das Wesen, den Ursprung und die Entstehung des Erdöls, Gewbfl. Sitzgsber. **1885**. 288. — C. Engler, Das Erdöl von Baku. D. **260**. 337. 433. 481. 525. — H. Gintl, Die Konkurrenzfähigkeit des galizischen Petroleums (Wien 1885). — Rossmässler, Die Verarbeitung der Naphta und des Erdöles auf Leucht- und Schmierstoffe (Wien, Pest und Leipzig 1886). — C. Schädler, Technologie der Fette und Oele der Fossilien (Leipzig 1887). — B. Redwood, Gewinnung und Verarbeitung des Erdöles. Cantor Lectures on Petroleum and its Products, gehalten vor der Society of Arts. Im Auszuge D. **262**. 462. 531. — C. Engler, Die deutschen Erdöle. Gewbfl. **1887**. 637. — G. Krämer und W. Böttcher, Ueber die deutschen Rohpetrole, deren Untersuchung und Verarbeitung. Gewbfl. **1887**. 549. — H. Höfer, Das Erdöl und seine Verwandten (Braunschweig 1888). — Venator, Das Erdöl im Elsass. Z. Ing. **1892**. 47. — Goulischambaroff, Naphtafontänen (St. Petersburg 1879). — Derselbe, Gewinnung, Aufbewahrung und Transport der Naphta (Tiflis 1884). — A. Veith, Das Erdöl und seine Verarbeitung (Braunschweig 1892). — O. Mühlhäuser, Die Che-

mische Industrie auf der Columbischen Weltausstellung im Jahre 1893. D. 290. 111. 135. — H. Erdmann, Ueber das kaukasische Erdöl. Zeitschrift für Naturwissenschaften, herausgegeben von Lüdecke. 65. 31. — C. v. Ernst, Ueber das Petroleum-Vorkommen und die Erdöl-Industrie in Italien. Z. B. H. 1893. Vereins-Mitth. 65. 75. — F. Böckmann, Chemisch-technische Untersuchungen (Berlin 1893). — Pochon, Note sur l'exploitation des pétroles de Pechelbronn et les gisements de sables pétrolifères de la montagne de Credo (Ain.) Bl. soc. ind. min. (3.) 7. 111. — O. Lang, Die Lehren der Erdölbildung. Glückauf 1895. 513. 529. 541. — Day, Mineral resources of United States. Calendar year 1892/93 (Washington 1893/94). — O. N. Witt, Die chemische Industrie auf der Columbischen Weltausstellung zu Chicago und in den Vereinigten Staaten von Nordamerika im Jahre 1893. Berlin 1894, abgedr. in Ch. I. 1894. 21. 69. — Riche et Roume, L'industrie du pétrole aux Etats-Unis d'Amérique. A. min. (9.) 5. 67. — Jasper, Das Vorkommen von Erdöl im Elsass. Glückauf 1895. 215. — C. Engler. Die Entstehung des Erdöls. Ch. I. 1895. 1. 31. — van Werwecke, Vorkommen, Gewinnung und Entstehung des Erdöls im Unter-Elsass. Z. prakt. Geol. 1895. 97. — R. P. Rothwell, The mineral industries: its statistics, technology and trade in the United States and other countries from the earliest times to the end of 1892. 1895. (New-York 1896). — Tumsky, Technologie der Naphta (Moskau 1884).

Erdgas.

Vorkommen und Geschichtliches. Die, wie oben mitgetheilt, fast überall mit dem Erdöl zugleich vorkommenden gasförmigen Kohlenwasserstoffgemenge treten auch an vielen Stellen, oft unter sehr starkem Druck, für sich allein aus der Erde. Solche Naturgasquellen finden sich besonders am Kaukasus und in der nordamerikanischen Erdölregion; aber auch in Canada, Californien, China, England, Neu-Süd-Wales und anderwärts ist man gelegentlich darauf gestossen. Eine technische Ausnutzung dieses billigen und bequemen Heizmaterials ist in der Gegend von Baku schon altbekannt, wo damit seit Jahrhunderten Kalk gebrannt wird, auch die ersten Erdölraffinerien ihre Kessel damit heizten; in China, wo die Gasquellen in der Nähe von Salzquellen vorkommen, benutzt man die Gase seit alten Zeiten zur Verdampfung der Soole und zur Beleuchtung der Salinen (Imbert, C. r. **22**. 665; Coldre, A. Min. [8.] **19**. 441). Im grössten Maassstabe aber werden diese natürlichen Gasquellen in den Vereinigten Staaten ausgebeutet. Hier datirt die erste Benutzung aus dem Jahre 1821, wo man in Fredonia im Staate New-York eine Gasquelle erbohrte, fasste und das in Röhren zugeleitete Gas, welches zur Speisung von 30 Brennern hinreichte, zur Beleuchtung verwandte. Bald danach versah Campbell den Leuchtthurm von Barcelona am Eriesee mit dem Gase einer natürlichen Quelle, seit 1838 beleuchtete Daniel Foster im Findlay-Distrikte in West-Ohio sein Haus mehrere Decennien hindurch mit Naturgas (Höfer). Seitdem sind so viele und reiche Quellen aufgefunden worden, dass besonders in den Staaten Pennsylvanien und Ohio ganze Städte ihren Bedarf an Leucht- wie an Heizmaterial daher beziehen und z. B. die Stadt Pittsburg ihren früheren Namen Smoke-City schon lange nicht mehr rechtfertigt, weil die dort reich vertretene Industrie nunmehr mit rauchloser Gasfeuerung arbeitet.

Die Zusammensetzung der Erdöl- und Erdgase verschiedener Quellen ergiebt sich aus der folgenden Tabelle:

Erdgas von	Wasserstoff	Methan	Aethylen u. a. Olefine	Kohlenoxyd	Kohlensäure	Sauerstoff	Stickstoff	Schwefelwasserstoff	Untersucht von
Apscheron . . .	0,34	92,49	4,11	—	0,93	—	2,13	—	Schmidt[4])
„ . . .	0,98	93,09	3,26	—	2,18	—	0,49	—	„
Kertsch und Taman	—	92,24	4,26	—	3,50	—	—	—	Bunsen[5])
„ „ „	—	95,39	—	—	4,61	—	—	—	„
„ „ „	—	97,51	—	—	2,49	—	—	—	„
„ „ „	—	95,56	—	—	4,44	—	—	—	„
„ „ „	—	97,89	—	—	2,11	—	—	—	„
Ohio und Indiana .	1,64	93.35	0,35	0.41	0,25	0,39	3,41	0,20	Höfer[6])
„ „ „ .	1,89	92,84	0,20	0,55	0.20	0,35	3,82	0,15	„
„ „ „ .	1,74	93,85	0,20	0,44	0,23	0,35	2,98	0,21	„
„ „ „ .	2.35	92,67	0.25	0,45	0,25	0.35	3,53	0,15	„
„ „ „ .	1,86	93,07	0,49	0,73	0,26	0,42	3,02	0.15	„
„ „ „ .	1,42	94,16	0,30	0.55	0,29	0,30	2,80	0,15	„
„ „ „ .	1,20	93,58	0,15	0,60	0.30	0,55	3,42	0,20	„
Pennsylvanien . .	6.10	75,44[1])	18,12 (Aethan)	Spur	0,34	—	—	—	Sadtler[7])
„ . .	13.50	80,11	5,72 (Aethan)	Spur	0,66	—	—	—	„
„ . .	22.50	60,27	6,80 (Aethan)	Spur	2,28	0,83	7,32	—	„
„ . .	4,79	89,65[2])	4,39 (Aethan)	0,26	0.35	—	—	—	„
Pechelbronn . . .	—	77.3	4,8	3,5	3.6	1.8	8,9[3])	—	Engler[8])
„ . . .	—	77.3	4,8	3,4	3.6	2,0	9,0[3])	—	„

[1]) Mit Spuren Propan. — [2]) Lichtgebende Kohlenwasserstoffe 0,56. — [3]) Der Stickstoff ist aus der Differenz zu 100 berechnet. — [4]) Z. deutsch. geolog. Gesellsch. 3. 45. — [5]) J. **1850**. 849; **1855**. 1003. — [6]) Z. B. H. **1891**. 145. — [7]) Lunge, Ch. I. **1887**. **1**. 125. — [8]) Gewbfl. **1887**. 765.

Die Naturgasproduktion der Vereinigten Staaten umfasste im Jahre 1891 nach Weeks:

Staaten	Zahl der produzirenden Gesellschaften oder Personen	Einnahme für verkauftes Gas Dollars	Zahl der produktiven Bohrlöcher am 31. Dez.	Gesammtlänge der Röhrenleitungen in Fuss am 31. Dez.
Pennsylvanien	37	3 311 209	556	8 051 655
Indiana	93	1 482 795	305	3 874 071
Kentucky	5	28 993	38	263 500
New-York	8	108 161	106	783 556
Ohio	36	86 238	110	518 720
Illinois	2	3 434	4	21 120
Kansas	2	700	5	8 200
Arkansas	1	250	2	—
Missouri	2	1 275	3	2 030
California	2	1 649	2	100 200
Texas	1	0	1	100
West-Virginia	1	1 443	1	2 000
Gesammt	190	5 026 147	1133	13 625 152

Der Werth der geförderten Gasmengen belief sich:

im Jahre	1882	1890	1891	1892	1893	1894
auf	215 000	18 742 725	15 500 084	14 800 714	14 346 250	13 954 400 Doll.

und die wirthschaftliche Bedeutung des Naturgases für die Vereinigten Staaten erhellt daraus, dass dasselbe dort an Heizstoff nach Weeks ersetzte:

im Jahre	an Kohlen		an Holz [1])	
	in short tons	im Werthe von Dollars	in cords	im Werthe von Dollars
1885	3 131 600	4 587 200	—	
1886	6 453 000	10 012 000	—	—
1887	9 859 000	15 817 500	—	—
1888	14 063 830	22 629 875	—	—
1889	10 198 930	20 932 059	69 018	165 040
1890	9 774 417	18 607 725	50 000	125 000

Doch lässt in Folge verschwenderischer Ausnutzung der Quellen dieser Reichthum seit einiger Zeit merklich nach, wie das auch aus den angeführten Zahlen hervorgeht, und die Zeit ist nicht sehr fern, wo die Konsumenten des Naturgases sich wieder auf die Benutzung anderer Brennmaterialien werden einrichten müssen.

Literatur. Kurt Sorge, J. Gasbel. **1887**. 194. — J. Gasbel. **1887**. 1096. — G. Lunge, Das Vorkommen und die Verwendung von natürlichem Brenngas in Nordamerika. Ang. Ch. **1887**. 125. — J. D. Weeks in D. T. Day, Mineral resources of United States **1891**. Washington 1892. — „Das Naturgas in Amerika“ nach A. Williams, C. Zincken, C. A. Ashburner etc. Z. B. H. **1887**. 215. 229.

[1]) In den Staaten Indiana und Ohio.

Steinkohlengas.

Geschichtliches. Die Thatsache, dass Steinkohlen unter gewissen Umständen eine brennbare Luft abzugeben vermögen, war schon vor mehr als zwei Jahrhunderten von englischen Forschern beobachtet worden, wie aus einem 1659 der Royal Society in London von Ph. Shirley vorgelegten Berichte über eine Quelle brennbaren Gases bei Wigan in Lancashire hervorgeht, in dem derselbe auf den Zusammenhang der in den Steinkohlengruben vorkommenden schlagenden Wetter mit den Steinkohlen selbst hinwies. Von 1733 datirt eine von Lowther herrührende Beschreibung eines Ausbruches brennbaren Gases aus einem Brunnenschachte, während Versuche über künstliche Zersetzung der Steinkohlen durch die Hitze schon von Becher (um 1680) angestellt wurden, der dabei die Entstehung von Cokes, Theer und brennbarem Gase beobachtete. St. Hales beschrieb 1727 in seinen „Vegetable Statics" ähnliche Versuche, bei denen er ein „elastic inflammable air of coal" auftreten sah. Der Dekan Dr. James Clayton zu Kildare in Irland berichtete 1739 in den Philosophical Transactions über seine Untersuchung jenes Brunnens in Lancashire, bewies den Zusammenhang zwischen dem Vorhandensein von Steinkohlen und der Gasbildung im Boden und wurde dadurch angeregt, ebenfalls die künstliche Herstellung des brennbaren Gases durch Destillation von Steinkohlen zu versuchen. Seine Beobachtungen theilt er in folgenden Sätzen mit: „At first came over only phlegm, afterwards a black oil, which I could no ways condense. Once I observed that the spirit which issued out caught fire at the flame of a candle and continued burning with violence as it issued out as a stream." Das Gas sammelte er in Blasen und entzündete es beim Austritt aus hineingestochenen Löchern. Ein von ihm im gleichen Jahre über diese Versuche an Boyle geschriebener Brief, der im British Museum in London aufbewahrt wird, gilt als älteste Urkunde über die Darstellung von Leuchtgas aus Steinkohle. Aehnliche Versuche machte auch 1767 der Bischof Dr. Watson zu Llandaff, der die Steinkohlen vollständig in Ammoniakwasser, Theer, Cokes und brennbares Gas zerlegte; doch betrachtete man alle diese Experimente nur vom rein theoretischen Standpunkte aus als wissenschaftliche Erfahrungen, die die Kenntniss von der Natur der Dinge bereicherten, für das praktische Leben aber ohne Bedeutung seien.

Zuerst, wenn auch im kleinsten Maassstabe und mehr zur Belustigung, für Beleuchtungszwecke verwandte 1786 der Earl von Dundonald auf Culross Abbey die aus seinen Cokesöfen entweichenden Gase zur Illumination seines Landhauses, sowie im gleichen Jahre der Apotheker oder Professor der Chemie Pickel in Würzburg ein durch Destillation von Knochen dargestelltes Gas, womit er sein Laboratorium erhellte.

Jedoch der Beginn der technischen Herstellung von Leuchtgas und seiner industriellen Verwerthung im grossen Maassstabe datirt erst von den ziemlich gleichzeitig in Frankreich von Lebon und in England von Murdoch am Ende des vorigen Jahrhunderts ausgeführten Versuchen. Philippe Lebon, ingénieur des ponts et chaussées, ein auf der Höhe der wissenschaftlichen Bildung seiner Zeit stehender Mann, studirte in den neunziger Jahren des vorigen Jahrhunderts die Zerlegung des Holzes durch trockene Destillation in brennbares Gas, verdichtbaren Theer und Kohle und wurde dadurch zur Konstruktion eines Apparates angeregt, mit dem er durch Verbrennung dieser Produkte zugleich Wärme, Kraft und Licht erzeugen und nutzbar machen konnte. Diesen Apparat, die sogen. Thermolampe, zeigte er seit 1796 in Paris und anderen französischen Städten öffentlich, benutzte ihn auch in Havre zum Betriebe der Leuchtthürme, legte ihn 1798 der Akademie

der Wissenschaften vor und erhielt 1799 ein Patent darauf. Einzelnheiten über den Bau der Thermolampe sind heute nicht mehr bekannt, ihr Erfinder beschreibt sie als „appareil, qui chauffe, éclaire avec économie, et offre avec divers produits précieux une force motrice applicable à toute espèce des machines“ und fügt hinzu: „Tout ce qui est susceptible de se faire méchaniquement est l'object de mon appareil et la simultanéité de tant d'effects precieux rendait la dépence très petite, le nombre possible d'applications infini.“ Der Apparat erregte allseitig grosses Aufsehen und gab Anlass zu vielfältigen weiteren Versuchen in gleicher Richtung, wurde jedoch von Lebon, der sich später auch der Verwendung der Steinkohlen statt des Holzes zuwandte, nicht bis zur technischen Brauchbarkeit durchgebildet.

William Murdoch beschäftigte sich während seiner Thätigkeit in den Minen von Cornwall um dieselbe Zeit mit den Versuchen Clayton's, in Schweinsblasen aufgefangenes Steinkohlengas aus darin befestigten Röhren brennen zu lassen, und benutzte solche Apparate Nachts beim Heimreiten statt einer Laterne. Diese Versuche ausdehnend gelangte er 1792 dahin, sein Wohnhaus in Redruth mit diesem Materiale regelmässig beleuchten zu können. Durch einen in jener

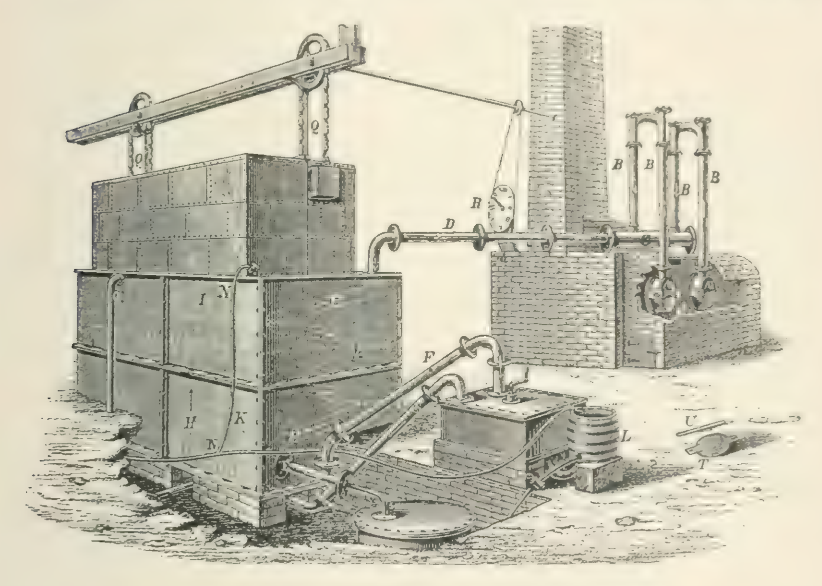


Fig. 123. Gasanstalt aus dem Jahre 1814.

Zeit ebenfalls von ihm konstruirten Dampfwagen wurde er mit James Watt bekannt, siedelte auf dessen Veranlassung 1797 als Ingenieur der Maschinenfabrik von Boulton & Watt nach Soho bei Birmingham über und vervollkommnete dort seine Gasapparate soweit, um gelegentlich einer Illumination der Fabrik zur Feier des Friedens von Amiens im Jahre 1802 zum ersten Male mit seinem Lichte an die Oeffentlichkeit treten zu können. Im folgenden Jahre wurde in Soho unter Verdrängung der Oellampen die ständige Beleuchtung mit Steinkohlengas eingeführt. Der mithin als eigentlicher Vater der Gasbeleuchtung zu bezeichnende Murdoch brachte das Verfahren unter thätiger Mithülfe seines Schülers Samuel Clegg zur weiteren Verbreitung und führte zunächst 1805 in den mechanischen Spinnereien von Philipp & Lee in Salford und von Henry Lodge bei Halifax weitere Anlagen aus. Dabei benutzte er eiserne Retorten zur Destillation der Kohlen, leitete die Destillate zum Aufsammeln, Waschen und Reinigen in, schon damals Gasometer genannte, Behälter und führte das Gas von da durch Haupt- und Nebenleitungen zu den mit Hähnen versehenen Brennern, indem er zwei Arten, Argand'sche und dreifach gebohrte, dreistrahlige (cockspur-) Brenner verwandte. Diese, den heute gebrauchten im Prinzipe gleichenden Apparate waren immerhin noch recht unvollkommen, insofern als dem Gase weder der bei gewöhnlicher Temperatur verdichtbare Theer, noch die verunreinigenden permanenten

Gase wie Schwefelwasserstoff, Kohlensäure etc. vor dem Eintritt in die Leitungsröhren entzogen wurden, so dass jener sich auf dem Wege absetzte und durch zahlreiche in die Leitung eingefügte Abzugsheber daraus beseitigt werden musste, während diese die Leuchtkraft der Flammen beeinträchtigten und die Luft verdarben. Diese Uebelstände, welche die Benutzung des Gases in den grossen Fabriketablissements, die sich eigene Gasanstalten einrichteten, zwar nicht behinderten, die Benutzung in Städten, und besonders in Wohnräumen aber ausschlossen, beseitigte Clegg durch Einfügung der Hydraulik, einer Vorlage, in der die Hauptmenge des Theers sich abscheidet, sowie der Luftkühlung und der nassen Kalkreinigung. Ihm ist überhaupt eine Anzahl von technischen Einzelheiten — wie die Konstruktion der ersten Gasuhren u. a. — zu danken, die die rasche Entwickelung der Industrie ermöglichten. Fig. 123 giebt die Abbildung einer 1814 von Clegg für den Buchhändler Ackermann in London eingerichteten Privatgasanstalt nach Schultz. Darin bezeichnet A die eisernen Retorten, B die Ableitungsröhren, C den Kondensator, $D\,E$ die Kühlrohre, welche den Theer zum Theerbehälter führen, während das Gas durch F nach dem aus L gespeisten nassen Kalkreiniger und von dort durch $G\,H\,I$ in den Gasbehälter gelangt. Dieser hängt an Ketten $Q\,Q$, der Zeiger auf der Scheibe R zeigt das enthaltene Gasquantum an. $N\,N$ und O sind Zu- und Abflussröhren für das Kühlwasser. Rohr K führt das Gas aus dem Gasometer in die Röhrenleitung. T ist ein Retortendeckel, U ein Riegel dazu.

Während Murdoch und Clegg so um die technische Ausbildung des Verfahrens bemüht waren, erwarb sich ein gewisser Winsor, den man gewöhnlich als identisch mit dem deutschen Hofrath J. A. Winzler aus Znaim in Mähren ansieht, das Verdienst, der Einführung des Steinkohlengases für die öffentliche Beleuchtung in Städten den Weg gebahnt zu haben. Ohne eigene wissenschaftliche oder technische Fähigkeiten verstand derselbe durch Vorträge, die er 1803 und 1804 in London hielt, sowie durch andere Mittel einer rührigen und eindringlich gehandhabten Reklame das Interesse des Publikums für die neue Sache zu erwecken und trotz der grossen Vorurtheile, mit denen man der Sache gegenüberstand, zur praktischen Bethätigung zu bringen. Er begründete eine Aktiengesellschaft, der es nach Ueberwindung vieler finanzieller und technischer Schwierigkeiten im Jahre 1807 gelang, in der Pall-Mall in London einen Gasapparat aufzustellen und einige Lampen auf der einen Seite dieser Strasse Abends damit zu erleuchten. Aber auch weiterhin noch hatte Winsor dauernd sowohl gegen die Furcht des Publikums vor der Gasbeleuchtung, mit der man Feuers- und Explosionsgefahr untrennbar verbunden glaubte, als auch gegen den Widerstand der Gelehrten anzukämpfen, die das Ganze als eine jeden praktischen Werthes entbehrende Spielerei betrachteten. So wurde auch ein von ihm im englischen Parlament eingebrachter Antrag, seiner Gesellschaft ein Privileg für London zu ertheilen, bei der ersten Berathung im Jahre 1809 trotz grösster Bemühungen aller Betheiligten als „visionary project" abgelehnt und ging erst nach neuer Kommissionsuntersuchung und Debatte im folgenden Jahre durch. Die neue „London und Westminster Chartered Gaslight and Coke Co.", die ihr Privileg am 30. April 1812 ausgefertigt erhielt, betraute mit der Errichtung einer Anstalt Winsor, Accum (den Verfasser des ersten Werkes über Gasbeleuchtung) und Hargreaves, welche aber der schwierigen Aufgabe so wenig gerecht werden konnten, dass die Gesellschaft nach kurzer Zeit ihrer Auflösung nahe war. Sie rettete sich dadurch, dass sie Clegg, der inzwischen in London und an anderen Orten ein kleines Gaswerk nach dem anderen errichtet hatte, 1813 als Ingenieur gewann. Noch im Dezember desselben Jahres konnte man die Westminsterbrücke, am 1. April des folgenden mit dem Kirchspiel St. Margareths den ersten Stadttheil Londons mit Gaslaternen versehen, welches Ereigniss den thatsächlichen Beginn einer öffentlichen Städtebeleuchtung mit Steinkohlengas bezeichnet. 1815 wurde dieselbe auch in Paris von Winsor eingeführt.

Inzwischen waren die Nachrichten über diese Dinge auch nach Deutschland gelangt. Dort hatte Lampadius, Professor in Freiberg, seit 1797 Versuche mit Holzgas, dann 1811 bis 1812 mit Steinkohlengas gemacht. Derselbe übersetzte auch Accum's 1815 erschienenes Buch [1]) ins Deutsche, das die erste

---

[1]) A practical treatise on Gaslight exhibiting a summary description of the apparatus and machinery best calculated for illuminating streets, houses and manufactories with carburetted hydrogen, or coalgas: with remarks on the utility, safety and general nature of this new branch of civil economy, bei Frederic Accum. London 1815.

ausführliche Kunde vom technischen Zustande der Gasbeleuchtung in England in Deutschland verbreitete und hier sowohl in den Anschauungen der wissenschaftlichen Welt, als auch in den praktischen Bestrebungen eine ganz entschiedene Wendung hervorrief. Noch 1815 baute Lampadius selbst auf dem Amalgamirwerke in Freiberg eine kleine Gasanstalt, von der er 1819 in seiner Beschreibung derselben sagt: „Am 24. Januar 1816 konnte ich als der Erste in Deutschland auf dem kgl. sächsischen Amalgamirwerke an der Halsbrücke bei Freiberg das Steinkohlengaslicht entzünden.“ Sein Werk besass eine Retorte, die mit 8 Pfund Dresdener Schmiedekohlen geladen wurde, und speiste drei Lichter, war auch mit einem Gasbehälter und mit Kalkreinigung versehen.

Ebenfalls 1816 wurde auch schon in Essen a. d. Ruhr Steinkohlengas gebrannt, wo der Apotheker F. W. Flashoff sein Laboratorium damit dauernd erleuchtete. Derselbe hielt hierüber populäre Vorträge, durch die angeregt der Mechanikus Franz Dinnendahl daselbst sich nach eigenen Ideen und mit seinen eigenen Arbeitern eine Gasanstalt einrichtete und vom Beginne des Jahres 1818 an in seiner Werkstatt bei Gasbeleuchtung arbeitete. „Dieser in zwölf Tagen zu Stande gebrachte Apparat nahm in einer pyramidalen Form von 9 Fuss Höhe nur 7/4 Fuss ins Geviert ein; mit Aufwand von 18 Pfund Steinkohlen — die, nachdem sie zur Beleuchtung verbraucht oder vielmehr bloss ausgeglüht worden, noch 13½ Pfund vortreffliche Cokes, die mehr als 18 Pfund Kohle werth sind, liefern — wurde Dinnendahl's grosse Schmiede mit den umherstehenden Arbeitstischen und eine Drechselstube daneben, in der oberen Etage eine Schreinerwerkstätte und vor dem Hause der Weg durch eine Laterne 6 Stunden lang mit 18 sehr hell und weiss brennenden, nicht den geringsten Qualm oder Geruch absetzenden Flammen erleuchtet, welche mittelst Ableitungsröhren aus dem, mit einem von Dinnendahl selbst erfundenen Mechanismus vorgerichteten, Gasometer oder Luftbehälter in alle Werkstätten für jeden Arbeiter zweckmässig vertheilt waren“ (J. Gasbel. **1890**. 190, nach „Hermann“ vom 27. März und 2. Juni 1818, sowie den „Allgemeinen politischen Nachrichten“ vom 8. Februar 1818).

Um dieselbe Zeit stellte Prechtl im polytechnischen Institut zu Wien, dessen Direktor er war, einen Gasapparat auf und viele kleinere und lokale Anstalten folgten.

War so die Kenntniss und das Interesse für das neue Licht allseitig verbreitet worden, so erhielt die Fabrikation desselben doch erst die Form einer grossen Industrie durch die Einführung der öffentlichen Städtebeleuchtung mit dem Gase, die nur sehr langsame und besonders auf dem europäischen Kontinent durch die politischen Verhältnisse vielfach behinderte Fortschritte machte. So zählte man zwar in England, dem Lande der Steinkohlen und der damals schon sehr entwickelten Industrie, bereits im Jahre 1823 52 Städte mit Gasbeleuchtung und 62 vom Parlamente genehmigte Gasgesellschaften, während in Deutschland erst 1826 Berlin (durch Beleuchtung der Strasse „Unter den Linden“ vom 19. Juni an) und Hannover die neue Einrichtung erhielten, welche in beiden Städten durch die englische „Imperial Continental Gas Association“ (unter Leitung Congreve's) mit englischem Kapital, englischen Apparaten und englischen Kohlen von englischen Ingenieuren eingeführt wurde. Dann folgte 1828 Dresden (von Blochmann errichtet) und Frankfurt a. M. (Schiele und Knoblauch), 1833 Wien, 1838 Leipzig und nun in rascher Reihenfolge weitere Städte.

Im Jahre 1884 gab es in Deutschland 577 Städte mit Gaswerken, die zusammen jährlich rund 510 Millionen cbm Gas erzeugten und dazu 1 700 000 t Kohlen verbrauchten.

Wesentlich rascher war man in Nordamerika zur Gasbeleuchtung gelangt, wo M. Henfrey aus Sheffield 1801 durch Zufall entdeckte, dass der bei der Herstellung von Cokes aus Steinkohlen abgehende „Rauch“ mit leuchtender Flamme brennbar sei. Das so entdeckte „neue Licht“ zeigte er öffentlich in Baltimore und liess es sich unter dem 3. April 1802 patentiren; noch im Oktober desselben Jahres beleuchtete er damit in Richmond in Virginien einen öffentlichen Belustigungsort. 1806 erhielt Baltimore öffentliche Gasbeleuchtung, 1817 Philadelphia und 1822 Boston; nach New-York kam die Steinkohlengasbeleuchtung erst 1834 als Ersatz der Oelgasbeleuchtung, die Taylor 1825 daselbst eingeführt hatte. Bis zum Jahre 1866 waren 452 amerikanische Städte mit Gasbeleuchtung versehen.

Darstellung des Gases. Durch die trockene Destillation in geeigneten Gefässen (Retorten) zerfallen die Steinkohlen (wie S. 89 besprochen) in einen im Destillationsgefässe verbleibenden festen Rückstand und ein überdestillirendes Gemenge von Dämpfen und Gasen. Das Letztere scheidet die Kondensation in Theer, Ammoniakwasser und permanent bleibendes Gas. Die qualitative und quantitative Zusammensetzung dieser sämmtlichen Produkte ist abhängig von der Natur der angewandten Materialien sowie den bei der Destillation wirkenden Verhältnissen, nämlich der Temperaturhöhe, der Zeitdauer, dem Drucke in den Retorten und endlich der Grösse der in denselben enthaltenen Beschickung.

Als Rohmaterial für die Gasbereitung eignen sich besonders die an flüchtigen Bestandtheilen reichen Kohlensorten, vornehmlich backende Sinterkohlen, die bei der Vercokungsprobe eine Ausbeute von 60 bis 70 % geben und in der reinen Kohlensubstanz (nach Abzug von Wasser und Asche) 80 bis 87 % Kohlenstoff neben 5,1 bis 6,1 % Wasserstoff enthalten. Da bei der Auswahl dieser Gaskohlen neben der Gasausbeute auch die Rücksicht auf die Güte der zu erhaltenden Cokes wesentlich mitspricht, pflegt man zur Erhöhung der Leuchtkraft des entstehenden Gases einen gewissen Prozentsatz von Zusatzkohlen beizufügen, die mehr und stärker leuchtendes Gas, aber geringe Cokes geben. Dazu dienen jüngere und bitumenreichere Sorten, Boghead-, Cannel-, böhmische Plattenkohle, bituminöse Schiefer sowie manche Braunkohlensorten. Andere zur Vermehrung der Leuchtkraft bei oder nach der Destillation zugesetzte Materialien, wie Erdöl, Theer oder deren Destillate, finden unten unter „Karburation“ noch Erwähnung.

Die Zusammensetzung der wichtigsten in deutschen Gasanstalten verwendeten Gaskohlen untersuchte Bunte (J. Gasbel. **1888.** 858. 894). Aus der grossen Zahlenreihe ergiebt sich im Durchschnitt für die einzelnen Kohlenbecken und Sorten von Zusatzkohlen, als in 100 Thln. Kohlensubstanz (unter Abrechnung von Wasser und Asche) enthalten:

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff nebst Stickstoff und Schwefel
Westphälische Gaskohle	85,39	5,44	9,17
Schlesische Gaskohle	84,80	5,30	9,90
Saarkohle	84,45	5,43	10,12
Böhmische Kohle	82,65	5,88	11,47
Sächsische Kohle	82,38	5,74	11,88
Böhmische Plattenkohle	81,95	7,27	10,78
Falkenauer Braunkohle	78,81	8,05	13,14

Diese Zahlen zeigen die grössten Unterschiede beim Sauerstoffgehalt, während die Wasserstoffmengen nur wenig von einander abweichen. Nach den Untersuchungen von Bunte (J. Gasbel. **1886.** 589) und von Ste. Claire Deville (J. Gasbel. **1889.** 652. 690. 735 nach J. des usines à gaz, **1889**) hat sich auch gezeigt, dass mit den Differenzen im Sauerstoffgehalt wesentliche Abweichungen im Ergebniss der Vergasung zusammenhängen. Ste. Claire Deville, dessen Schlüsse

aus über 1000 Versuchen abgeleitet sind, welche im Laufe der Jahre 1872 bis 1884 auf der Versuchsanstalt der Pariser Gasanstalt zu La Villette mit 59 verschiedenen Kohlensorten unter Verwendung von je 36000 kg für einen Versuch angestellt wurden, theilt die Kohlen nach ihren Sauerstoffgehalten in 5 Typen mit:

I	5 bis 6,5 %	Sauerstoff
II	6,5 „ 7,5	
III	7,5 „ 9,0	
IV	9,0 „ 11,0	
V	11,0 „ 13,0	

und findet, während der Sauerstoff der Kohlen innerhalb dieser Grenzen wächst, eine Zunahme

der flüchtigen Bestandtheile der Kohle	von 26 bis 40 %
des spez. Gew. des Gases	„ 0,35 „ 0,49
der Leuchtkraft	v. 135 bis 101 l pro 1 Carcel
der Kohlensäure	von 1,40 bis 3,13 %
des Kohlenoxyds	„ 6,50 „ 12,0 „
des Sumpfgases	„ 34 „ 37 „
der schweren Kohlenwasserstoffe der Fettreihe	„ 2,50 „ 4,80 „
des Theers	„ 3,9 „ 5,6 „
des Gaswassers	„ 4,5 „ 10,0 „

und eine Abnahme

des Wasserstoffs	„ 55 „ 42 „
des Cokesvolumens	„ 2 „ 1,6 hl
der Temperatur, erhalten durch Verbrennung der Cokes in den Retortenöfen	„ 1330 „ 1220 °,

während die aromatischen Kohlenwasserstoffe im Gase sowie der Schwefel- und der Aschengehalt in der Kohle vom Sauerstoffgehalt unabhängig sind.

Die Menge des Wasserstoffs, zumal des „disponiblen", in der Kohle gestattet gewisse Schlüsse auf die Menge der vergasbaren Bestandtheile, im Hinblick darauf, dass zur Vergasung von 12 Gewichtstheilen Kohlenstoff selbst in Form von Methan 4 Gewichtstheile Wasserstoff erfordert werden.

Der Kohlenstoffgehalt ist von geringer Wichtigkeit, weil es eben von der Höhe des Sauerstoff- und Wasserstoffgehalts abhängt, welche Menge Kohlenstoff in gasförmige Produkte übergeführt werden kann.

Der Gehalt an Stickstoff in den gebräuchlichen Gaskohlen beträgt nach E. Schilling (J. Gasbel. 1887. 661) für:

westphälische (Consolidation)	englische (Boldon)	schlesische (Königin Luisengrube)	böhmische (aus Littiz)	Zwickauer (Bürgergewerkschaft)	Saarkohlen (Heinitz)
1,50	1,45	1,37	1,36	1,20	1,06 %

und zerfällt in nicht flüchtigen, der in den Cokes bleibt, und in flüchtigen; letzterer beträgt bei obigen Kohlensorten

	0,54	0,43	0,42	0,59	0,34	0,21 % der Kohle
und	36	30	31	43	28	20 „ des Ge-

sammtstickstoffs. Von diesem bleibt nach Leybold (J. Gasbel. **1890.** 336) ca. die Hälfte gasförmig im Leuchtgase, ein anderer, geringerer Theil geht in den Theer, ein dritter wird in Ammoniak und ein kleiner Rest in Cyanwasserstoffsäure umgewandelt. Nach Knublauch (J. Gasbel. **1883.** 440) finden sich von 100 Theilen Stickstoff der Kohle

in den Cokes	31	bis	36 %
als Ammoniak	10	„	14 „
im Theer	1,5	„	2 „
als Ferrocyan in der Reinigungsmasse	1,0	„	1,3 „

Das Wasser, d. h. die von der lufttrockenen Kohle noch zurückgehaltene und von der Hygroskopicität derselben abhängige Feuchtigkeitsmenge, wirkt nachtheilig auf die Vergasung durch Entziehung der Wärme, die bei der Zersetzung der Wasserdämpfe an den heissen Retortenwänden absorbirt wird, sowie auch durch die Vermehrung der

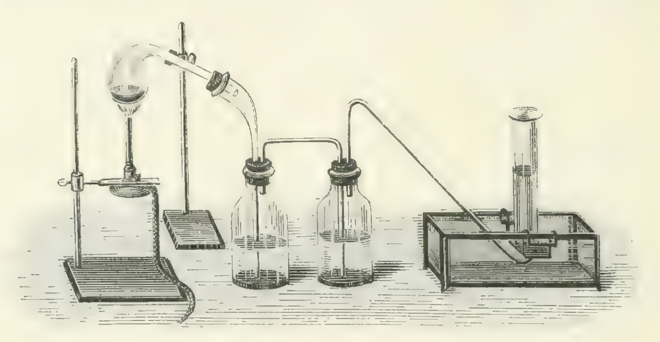


Fig. 124. Balling's Apparat zur Probevergasung von Steinkohlen.

Kohlensäure, welche als indifferenter Bestandtheil den Werth des Gases herabsetzt.

Die Aschenbestandtheile der Kohle, welche keine verwerthbaren Destillate entwickeln, vermindern das Ausbeuteverhältniss, wirken ausserdem direkt schädlich wenn sie Schwefel enthalten und diesen, wie es in erster Reihe der Schwefelkies thut, bei der Destillationstemperatur abgeben und so ein schwefelreiches Gas entstehen lassen.

Die Bestimmung dieser Bestandtheile (nach den S. 115 ff. gegebenen Vorschriften) in Verbindung mit der Vercokungsprobe (S. 51), welche über Menge und Aussehen des Cokesrückstandes, sowie über Menge und Art der flüchtigen Bestandtheile Schlüsse erlaubt, giebt also immerhin einigen Anhalt zur Beurtheilung einer Kohlensorte.

Einen nur relativen Werth für die Vergleichung mehrerer Kohlensorten besitzt die Vergasungsprobe, für die man nach Balling's (Probirkunde, Braunschweig **1879.** S. 141) Vorschrift 5 g Steinkohlen in eine Retorte (Fig. 124) bringt und diese mit zwei Waschflaschen verbindet, deren eine Kalk- oder Barytwasser, die andere Bleiacetatlösung enthält. Aus der zweiten Waschflasche gelangt das gereinigte Gas über Quecksilber in einen graduirten Cylinder, an dessen Ein-

theilung das Gasvolumen abgelesen wird. Die Erhitzung der Kohlen in der Retorte hat möglichst rasch zu geschehen. Böckmann empfiehlt, statt dessen einige Kilogramm Kohle in einer Eisen- oder Thonretorte zu vergasen, um die Verhältnisse dem Grossbetriebe möglichst anzupassen. Man misst dann das entwickelte Gas, wägt den Cokesrückstand in der Retorte und bestimmt die Leuchtkraft und chemische Zusammensetzung des erhaltenen Gases.

Um genauen Aufschluss über das Verhalten der Kohlen zu erlangen, bedienen sich grössere Gasfabriken zur fortlaufenden Prüfung der einzelnen Lieferungen kleiner Versuchsanstalten, wie Fig. 125 in einer von Leybold angegebenen und von der Berlin-Anhaltener Maschinenfabrik gelieferten Ausführung versinnlicht. Dieselbe besteht aus einer kleinen runden Retorte *a* aus Eisen, von 400 mm Länge und 80 mm Durchmesser, die in einem Ofen mit Gasbrenner oder auch mit Generatorfeuerung liegt. Der Verschluss der Retorte ist ein

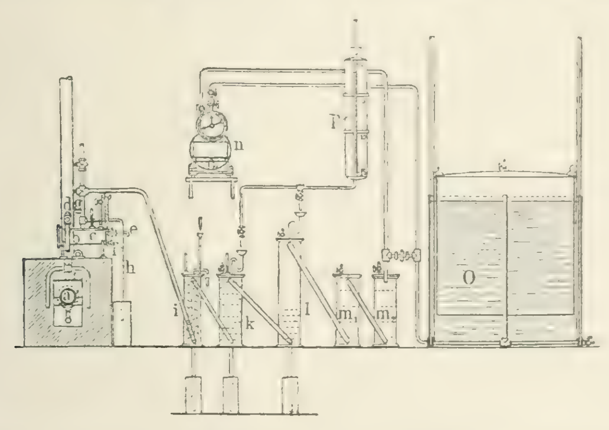


Fig. 125. Leybold's Versuchsgasanstalt zur Probevergasung von Steinkohlen.

Morton'scher. Von der Retorte geht ein 20 mm weites Steigrohr *b* in die Höhe, welches in die Vorlage *c* von 90 mm Breite und 100 mm Höhe bei 320 mm Länge seitlich mündet. Das Steigrohr trägt oben einen Hahn *d*, aus welchem man nach der Ladung die Luft entweichen lässt. Zum Ablassen von Theer ist an der Seite der Vorlage ein am Boden abgehender Ablauf *e* angebracht, welcher entsprechend der nöthigen Tauchung (etwa 5 mm) eingestellt ist. Nach dem Schliessen des Gasabgangsrohres und Herauslassen des Druckes kann man hier zeitweise Theer und Wasser durch Oeffnen eines Hahnes ablassen. Ein Ablaufhahn *f* am Boden erlaubt vollständiges Entleeren. In der Mitte der Vorlage sitzt das Abgangsrohr *g* von 20 mm l. W., daneben Thermometer- und Manometerrohr. Das Abgangsrohr *g* enthält kurz über der Vorlage ein T-Stück mit einem eingesetzten dünnen Messingrohre *h*, welches abwärts gehend in ein hohes Gefäss mit Wasser taucht. Diese Einrichtung dient als Sicherung gegen Anwachsen des Druckes; wenn irgend ein Apparat verstopft ist, so tritt hier Gas aus. In diesem Falle kann das Gas durch die Verlängerung des Rohres *g* ins Freie gelassen werden. Von dem Rohre *g* gelangt das Gas zum Wasser-

kühler *i*, in welchen es unten eintritt. Der Wasserkühler hat 125 mm Durchmesser bei 500 mm Höhe. Im Kühler befindet sich eine Wasserschlange, zwischen welcher das Gas in die Höhe geht. Auf dem Kühler sitzt ein Thermometer. Aus dem Kühler fällt das Gas abwärts zum ersten Ammoniakwascher *k* (150 mm Durchmesser, 500 mm hoch). Derselbe ist mit gelochten Blechen ausgesetzt; von oben läuft durch eine entsprechende Vorrichtung Waschwasser ein, welches durch die Siebbleche entsprechend zertheilt wird. Auf dem Wascher sitzt ein Thermometer und ein Probirhahn. Das Gas geht dann unten in den zweiten Wascher *l* (150 mm Durchmesser, 750 mm hoch), der unten zu $^1/_3$ mit durchlochten Blechen, oben mit Reisig gefüllt ist. Oben auf diesem Wascher sitzt ebenfalls die Vorrichtung zum Berieseln und ein Probirhahn; letzterer zur Prüfung auf Ammoniak mit rothem Lackmuspapier. Die Abläufe dieser ersten drei Apparate sitzen unten am Boden und zwar je durch ein Rohr, an welchem mittelst Schlauches ein Glasrohr angesetzt werden kann, dicht an das Rohr stossend. Die Glasrohre tauchen je in ein Gefäss mit Wasser.

Aus dem Wascher *l* gelangt das Gas zu zwei gleichen Reinigern m_1 und m_2 (150 mm Durchmesser, 500 mm hoch). Diese sind oben mit aufgeschraubten Deckeln abschliessbar; dieselben können auch nach unten geöffnet werden, so dass die vier Horden mit der Reinigungsmasse nach unten herausgenommen werden können.

Jeder Reiniger trägt oben einen Probirhahn zur Prüfung des Gases auf Schwefelwasserstoff.

In den ersten Reiniger tritt das Gas unten ein, tritt oben aus dem Reiniger und gelangt von unten in den zweiten Reiniger, aus welchem es oben austritt. Von dem zweiten Reiniger geht das Gas in eine Experimentiruhr *n*, welche über dem Kühler an der Wand angebracht ist und dann von der Uhr zum Gasbehälter *o*. Die Uhr kann umgangen werden, so dass man das Gas direkt in den Behälter, oder auch direkt ins Freie hinter der Uhr führen kann.

Der Behälter fasst 650 Liter, ist also genügend gross für vier Versuche mit je 500 g Kohle. Die Glocke hat 950 mm Durchmesser bei 950 mm Höhe. Das Gewicht derselben ist auf Null ausgeglichen.

An der Wand über dem Versuchsapparate hängt ein Blechcylinder *p* mit Wasserstandsglas und Inhaltsanzeiger. Aus demselben wird die Vorlage zu Beginn gefüllt, ebenso die unter den Abläufen stehenden Messgefässe.

Auch die Kippgefässe zum Berieseln erhalten ihr Waschwasser aus diesem Cylinder. Der Cylinder wird bei Beginn der Versuche gefüllt. Nach Beendigung der Versuche wird der Verbrauch abgelesen.

Für den Vergleich der Güte von Kohlensorten ist die sogen. Werthzahl von der grössten Bedeutung, d. i. das Produkt der Gasausbeute aus 100 kg Kohle in Cubikmetern und der erzielten Leuchtkraft.

Die Werthzahl ist für eine Kohlensorte konstant; bei hoher Vergasungstemperatur wächst die Gasausbeute und die Leuchtkraft vermindert sich; bei geringer Vergasungstemperatur erhält man geringere Ausbeute und höhere Leuchtkraft. Es gilt dies natürlich nur bis zu einer gewissen Temperaturgrenze herab, welche indess bei der Vergasung in keinem Falle vorkommen darf.

Man kann somit aus dem Vergleich dieser Werthzahlen verschiedener Kohlensorten auf deren Güte mit Recht einen Schluss ziehen; je höher die Werthzahl, um so besser ist die Kohle.

Ausser dieser Werthzahl sollen mit der Versuchsgasanstalt die Ausbeute an Cokes, Theer, Gaswasser und dessen Gehalt an Ammoniak, sowie Aschengehalt der Cokes und Kohle und das spez. Gew. des Gases bestimmt werden.

Die bei der Vergasung einzuhaltende Temperatur ist von der Natur der angewandten Kohlen abhängig; bei fetten Kohlen kann die Gasentwickelung schon bei 50° C. beginnen und bei 100° stärker auftreten; flüssige Produkte neben wenig Kohlenwasserstoffgasen entweichen noch unter Rothgluth, während bei höherer Temperatur die gasförmigen Destillate überwiegen. Das Ziel der Gasbereitung — besonders für Leuchtzwecke — ist aber eine Temperatur, bei der die zuerst entstandenen Kohlenwasserstoffe der aromatischen Gruppe in möglichst grossem Umfange in solche der Fettreihe zerfallen. Die Grenzen dieser Reaktion liegen einerseits in einer zu starken Theerbildung, die sich durch Ansammlung einer Theerlage im Retortenmundstück und die Entstehung von wenig, wenn auch schwerem Gase bemerklich macht und auf zu niedrige Temperatur deutet, andererseits in zu starker Zersetzung unter Abscheidung grosser Graphitmengen und Entstehung wasserstoffreichen, aber lichtarmen Gases bei zu grosser Hitze. Die richtige Hitze liegt etwa bei einer zwischen Kirschroth- und Weissglühhitze die Mitte haltenden Gelbrothgluth. Heintz (J. Gasbel. **1886**. 294) fand die Temperatur in halber Retortenlänge nach frischer Beschickung sehr niedrig und erst nach einer Stunde auf 420° gestiegen; nach 3 Stunden betrug sie 960 und nach 5½ Stunden 1075°. Gleichzeitig wurde die äussere Ofentemperatur zu 1400° bestimmt.

Den Einfluss der Vergasungstemperatur auf die Eigenschaften des entstehenden Gases zeigen nachstehende Versuche von Wright (J. Gasbel. **1884**. 298). Je 1000 kg engl. Kohlen ergaben in gusseisernen Retorten:

	Gas cbm	Leuchtkraft engl. Kerzen	Produkt aus beiden (Werthzahl)
1. Dunkelrothgluth	233,6	20,5	4789
2. } Gesteigert bis zur	274,5	17,8	4886
3. }	306,4	16,8	5148
4. Hellorangegluth	339,5	15,6	5296

Die Zusammensetzung des bei diesen Temperaturen gewonnenen Gases war:

	1.	2.	4.
Wasserstoff	38,09	43,77	48,02
Kohlenoxyd	8,72	12,50	13,96
Methan	42,72	34,50	30,70
Schwere Kohlenwasserstoffe	7,55	5,83	4,51
Stickstoff	2,92	3,40	2,81
	100,00	100,00	100,00

Wie diese Versuche zeigen, nimmt die Leuchtkraft mit steigender Hitze nicht in dem Maasse ab, wie die Gasmenge zunimmt; ein Vor-

theil, der auf Kosten des Theers erreicht wird. Nach Wright's Versuchen fiel mit steigender Temperatur der Gehalt desselben an Naphta und leichten Oelen von zusammen ca. 20 auf 1,5%, während die Menge des Theerpechs von 29 auf 64% stieg. Das Interesse der Gaserzeugung erheischt es, die in den leichten Oelen des Theeres enthaltenen lichtgebenden Kohlenwasserstoffe möglichst in das Gas überzuführen, was durch Anwendung hoher Vergasungstemperaturen erreicht wird. Die heutzutage üblichen Ofentemperaturen bewegen sich meist um 1100 bis 1200° C.

Ueber die Vertheilung der Elementarbestandtheile der angewandten Kohlen unter die Produkte der Vergasung bei verschiedenen Destillationstemperaturen liegen Untersuchungen von L. T. Wright (Gaslight. 1888. [52.] 169; D. 268. 173) vor. Danach zerfiel eine Derbyshire-Silkstone-Kohle bei einer auf 800° geschätzten Temperatur in:

	Kohlenstoff %	Wasserstoff %	Schwefel %	Stickstoff %	Sauerstoff %	Asche %
Cokes . . . 64,97 % bestehend aus	57,38	1,24	1,05	1,06	1,28	2,96
Theer . . . 7,28 „ „ „	6,11	0,46	0,05	0,06	0,60	—
Gaswasser . . 9,78 „ „ „	0,08	1,06	0,12	0,22	8,30	—
Gas . . . . 12,23 „ „ „	7,56	2,85	Spur	0,36	1,46	—
In der Reinigungsmasse 1,20 „ „ „	0,22	0,02	0,39	0,01	0,56	—
Summe 95,46 % = ...	71,35	5,63	1,61	1,71	12,20	2,96

während sich bei einer auf 1100° geschätzten Temperatur ergab:

	Kohlenstoff %	Wasserstoff %	Schwefel %	Stickstoff %	Sauerstoff %	Asche %
Cokes . . . 64,10 % bestehend aus	57,95	0,70	0,77	0,47	1,24	2,97
Theer . . . 6,47 „ „ „	4,78	0,38	0,06	0,05	1,18	—
Gaswasser . . 9,78 „ „ „	0,08	1,06	0,13	0,21	8,30	—
Gas . . . . 15,11 „ „ „	8,53	3,42	Spur	0,86	2,30	—
In der Reinigungsmasse 2,11 „ „ „	0,38	0,04	0,74	0,02	0,93	—
Summe 97,57 % = ...	71,73	5,61	1,70	1,61	13,95	2,97
Die Analyse der Kohle ergab .	75,71	6,27	1,72	1,72	11,59	2,99
Verluste und Fehler	−3,98	−0,66	−0,02	−0,11	+2,36	−0,02

Der Einfluss der Erhitzungsdauer zeigt sich darin, dass das Gas in den ersten Stadien der Destillation ein Maximum an Leuchtkraft zeigt, die dann unter gleichzeitigem Anwachsen der in der Zeiteinheit sich entwickelnden Gasquantität so stark abnimmt, dass man die Destillation in der Praxis zu unterbrechen pflegt, ehe die letzten Gasreste ausgetrieben sind. Die durchschnittliche Destillationsdauer bewegt sich zwischen 4 und 6 Stunden. Die Zusammensetzung des in den einzelnen Destillationsstadien erhaltenen Gases nach seiner Reinigung untersuchte

Bunte (J. Gasbel. 1886. 589). Bei einer gesammten Destillationsdauer von 3 Stunden 50 Minuten enthielten die einzelnen Proben in Volumprozenten:

Beginn der nten Viertelstunde	Kohlensäure	Schwere Kohlenwasserstoffe	Kohlenoxyd	Wasserstoff	Methan	Stickstoff
I. Westphälische Kohle (Consolidation)						
2	1,8	6,0	8,3	37,1	45,4	1,4
5	2,0	4,2	7,4	48,9	36,9	0,6
9	1,1	2,4	6,8	53,5	34,2	2,0
13	0,7	1,4	6,6	58,2	29,6	3,5
16	0,7	1,2	6,7	61,1	27,6	2,7
Mischprobe	1,2	3,2	7,2	48,9	35,8	3,7
II. Saarkohle (Heinitz I)						
2	4,0	9,4	9,4	28,3	46,6	2,3
5	3,4	5,6	8,3	42,6	35,0	5,1
9	2,0	4,3	8,1	49,0	31,7	4,9
13	2,0	2,4	8,2	56,6	28,7	2,1
16	1,8	1,7	8,8	55,3	27,2	5,2
Mischprobe	2,0	4,4	8,6	45,2	35,0	4,8
III. Böhmische Kohle (Littiz b. Pilsen)						
2	3,8	8,8	11,0	30,3	41,4	4,7
5	3,0	5,0	10,3	43,1	35,8	2,8
9	1,4	2,1	10,0	50,3	30.2	6.0
13	1,1	1,1	9,3	60,3	23.4	4,8
16	1.0	0,8	10.9	58,9	20,9	7,5
Mischprobe	3,0	4,4	10.0	45,2	33,0	4,4
IV. Sächsische Kohle (Bürgergewerkschaft Zwickau)						
2	3.4	8,7	10.5	28,6	46,9	1.9
5	3,0	5,5	10.2	42,1	37,1	2,1
9	1,9	2,5	9.3	50,9	32,4	3,0
13	1,2	1,3	9,0	56,6	28,7	3,2
16	0,8	0,5	8,7	63,3	23,6	3,1
Mischprobe	2,2	4,0	9.5	45,3	35,9	3,1
V. Böhmische Plattenkohle						
2	4,4	15,2	7,5	23,3	46,4	3.2
5	4,0	11,8	7,6	31,3	45.1	0,2
9	3.1	6,0	6,9	44,9	36.9	2,2
13	1.9	2,4	10,7	55,9	24.5	4,6
16	1,1	1,4	11.9	54,6	24,3	6.7
Mischprobe	3.2	9.9	8.3	39,6	37.1	1.9

Den wahren Gehalt an Kohlensäure, der in Folge der Reinigung aus dieser Tabelle nicht ersichtlich ist, giebt für diese Versuche das Diagramm auf S. 242.

Von Bedeutung für das Ergebniss der Destillation ist der in den Retorten herrschende Druck insofern, als einerseits leichter Gas aus undichten Stellen entweichen kann, und andererseits die Destillate durch Druckerhöhung am leichten Abziehen aus den Retorten behindert, also eine längere Zeit der Berührung mit den glühenden Wänden derselben ausgesetzt werden, was einen weitergehenden Zerfall der enthaltenen Kohlenwasserstoffe begünstigt. Um den so drohenden Nachtheilen vorzubeugen und den Druck auf zulässiger Höhe erhalten zu

können, werden jetzt allgemein die weiter unten zu besprechenden Exhaustoren und Druckregler angewandt.

Die Grösse der Beschickung hat sich nach der der Retorten zu richten, darf aber ein gewisses Maass nicht überschreiten, weil bei zu hoch gehäufter Kohlenschicht das aus den inneren Theilen später entweichende Gas beim Durchstreichen dickerer Schichten von entgasten und stark glühenden Cokes einer zu weit gehenden Zersetzung ausgesetzt wäre.

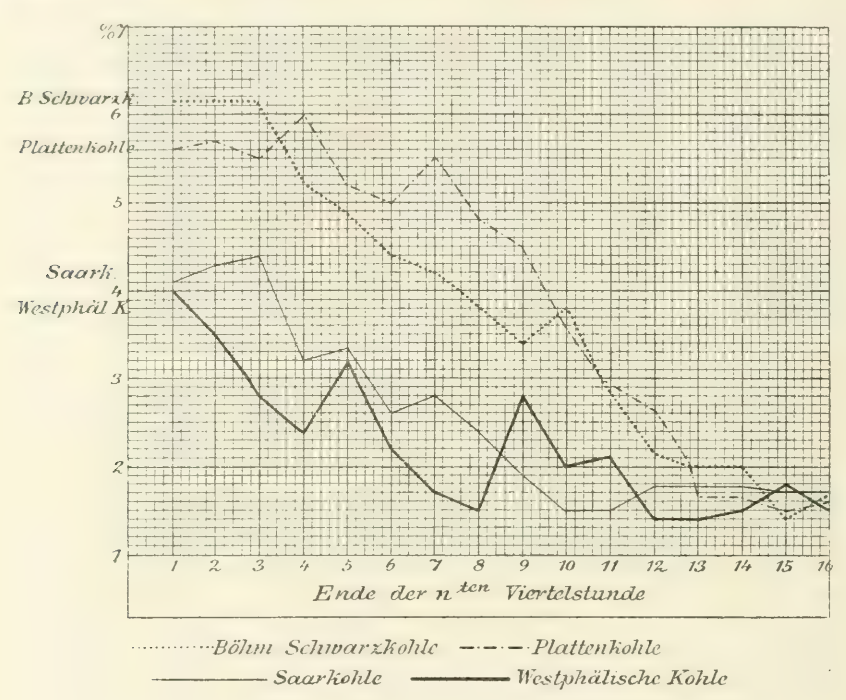


Fig. 126. Kohlensäuregehalt des Steinkohlengases bei fortschreitender Destillation.

Die im Jahre 1886 (bezw. 1886/87) von 160 deutschen Gaswerken verarbeiteten 1 358 948 t Kohlen zerfielen nach Bunte (J. Gasbel. **1888.** 861) ihrer Herkunft nach in:

Gaskohlen (Steinkohlen)	Schlesische Kohlen	487 674 t	= 36 %
	Westphälische „	330 648	= 24
	Englische „	198 733	= 15
	Saar- „	134 225	= 10
	Sächsische „	113 235	= 8
	Böhmische „	16 162	= 1
		1 280 678 t	= 94 %
	Zusatzkohlen	78 270	= 6
		1 358 948 t	= 100 %

Wie derselbe an anderer Stelle (J. Gasbel. **1886.** 589) mittheilt, zerlegen sich die verschiedenen Kohlensorten bei der Destillation so, dass aus 100 kg Kohlen entstehen:

	Cokes	Theer	Gaswasser	Gas		Verlust	Leuchtkraft	Temperatur im Ofen
	kg	kg	kg	kg	cbm	kg	Kerzen	° C.
Westphälische Kohle	71,4	4,09	4,44	16,95	30,33	3,12	11,15	1360—1385
Saarkohle	68,3	5,33	6,90	17,71	30,18	1,76	10,27	1205—1290
Böhm. Schwarzkohle	63,3	5,79	9,06	18,52	28,47	3,33	10,20	1240—1350
Zwickauer Kohle . .	62,7	5,22	11,89	15,81	25,46	4,38	10,59	1180—1240
Plattenkohle . . .	56,3	8,81	6,45	25,72	30,38	2,72	18,17	1180—1350

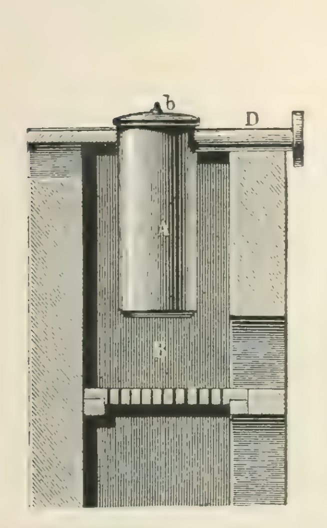


Fig. 127. Murdoch's erste Gasretorte.

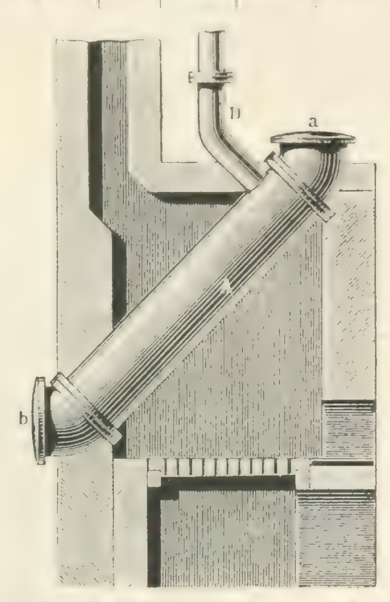


Fig. 128. Murdoch's schrägliegende Retorte.

während die folgenden Zahlen die Zusammensetzung der angewandten Rohmaterialien angeben:

	Zusammensetzung der Rohkohle					Gehalt an Kohlensubstanz	Zusammensetzung der Kohlensubstanz		
	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Wasser	Asche		Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff [1]
Westphäl. Kohle (Consolidation)	78,94	5,22	7,59	1,64	6,62	91,74	86,04	5,69	8,27
Saarkohle (Heinitz I) . . .	77,18	4,97	9,27	2,00	6,48	91,52	84,44	5,43	10,13
Böhmische Kohle (Thurn u. Taxis)	71,97	5,36	10,18	5,61	6,88	87,51	82,25	6,12	11,64
Sächsische Kohle (Bürgergewerkschaft) . . .	68,75	4,91	11,05	7,79	7,50	84,71	81,16	5,80	13,04
Plattenkohle . .	67,41	5,98	8,87	3,33	14,43	82,25	81,95	7,27	10,78

[1]) Inklus. Stickstoff und Schwefel.

Apparate. Zur Vergasung der Kohlen dienen geschlossene Gefässe, Retorten, die in geeigneten Oefen von aussen erhitzt werden. Die erste Retorte Murdoch's, die er in Soho anwandte, war ein einfacher gusseiserner Topf *A* (Fig. 127) mit seitlichem Abzugsrohr *D*, oben durch einen Deckel *b* verschlossen und wie ein Waschkessel über der Feuerung des Ofens *B* eingemauert. Zur leichteren Entfernung der Cokes machte sich die Anbringung eines unten aus dem Ofen ragenden seitlichen Stutzens erforderlich und daraus entstand durch weitere Umbildung die schräg liegende Retorte (Fig. 128) mit Einfüllöffnung *a*, Cokesabzug *b* und Abzugsrohr *D*, an deren Stelle dann die — ebenfalls schon von Murdoch verwandte — wagerecht gelagerte, einseitig geschlossene Form (Fig. 129) trat, mit Mundstück *B*, Deckel *C* und Aufsteigerohr *D*, wie sie noch heute vielfach im Gebrauch ist. An Stelle der gusseisernen Retorten

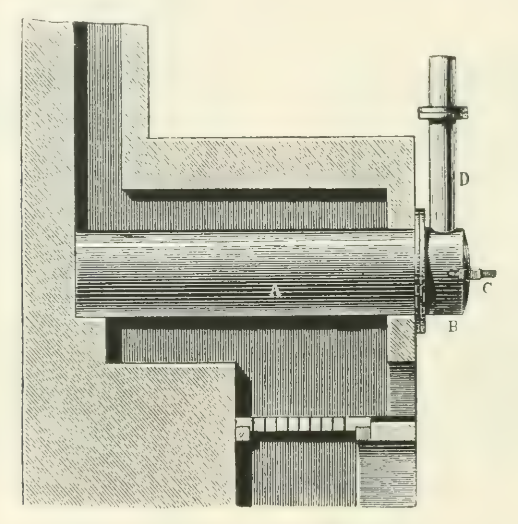


Fig. 129. Murdoch's wagerechte Retorte.

setzte 1820 John Grafton solche aus feuerfestem Thon, die sich als billiger und dauerhafter erwiesen, an die Stelle des kreisförmigen Querschnitts traten mehr und mehr ovale und ⊂⊃förmige. Die dabei auftretende grosse Mannigfaltigkeit der Querschnittsmaasse wurde durch Uebereinkunft der deutschen Gas- und Wasserfachmänner auf acht Normalformen zurückgeführt mit einer lichten Breite zwischen 43 und 52,5 cm und einer zwischen 31,5 und 38 cm sich bewegenden lichten Höhe. Die Länge dieser Retorten variirt zwischen 2 und 3 m, das eine Ende ist geschlossen, das andere offene ist verstärkt und mit Schraubenbolzen zur Befestigung des eisernen Mundstücks versehen, welches den Verschlussdeckel und das Aufsteigerohr trägt. Fig. 130 bis 132 zeigen Querschnitte verschiedener Retortenformen, Fig. 133 ein Mundstück mit dem, ursprünglich von Morton angegebenen, selbstdichtenden Deckelverschluss.

Die Beschickung dieser Retorten erfordert 100 bis 200 kg Steinkohle, welche in gleich grosse Stücke zertheilt, rasch eingebracht und gleichmässig ausgebreitet werden müssen; nach der Entgasung

sind die rückständigen Cokes vor Einführung der neuen Ladung zu entfernen.

Um diese Arbeiten ohne Zeitverlust und mit der nöthigen Accuratesse ausführen zu können, führte schon Clegg Lademulden, die die ganze Charge fassten und von drei Arbeitern hantirt wurden und grosse eiserne Ziehhaken ein; weiterhin hat das Bestreben der Techniker, diese Handarbeit durch mechanische Vorrichtungen zu ersetzen, zur Konstruktion einer Reihe mechanisch bewegter Zieh- und Lademaschinen geführt. Eine andere Lösung dieser Aufgabe besteht in der Anwendung geneigt im Ofen liegender Retorten, wie sie neuerdings von Coze (Bull. de la soc. d'encouragement 1889. [88.] 421; J. Gasbel. 1890. 146) zuerst in Rheims und danach auch bei mehreren der grössten Gaswerke — in London, Berlin und Wien — eingeführt wurden. Durch Ein-

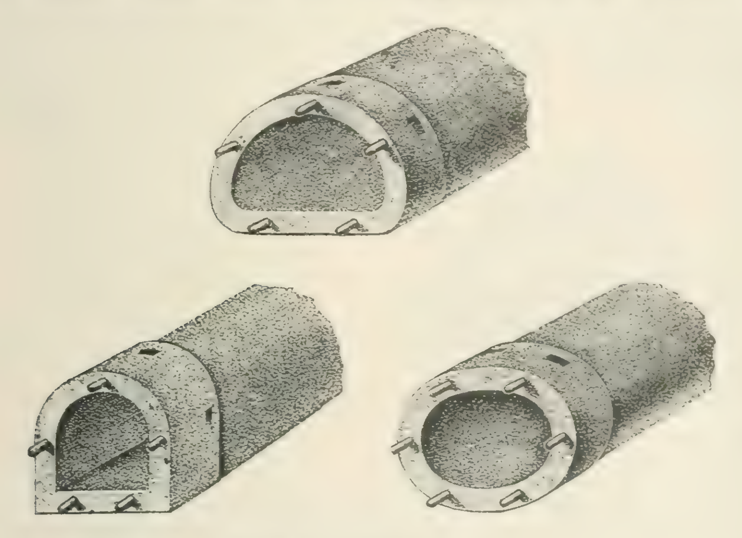


Fig. 130 bis 132. Neuere Retortenformen.

haltung eines Neigungswinkels von ca. 30° für die Einmauerung der beiderseits aus dem Ofen ragenden und mit zwei Mundstücken versehenen Retorten wird erreicht, dass die am oberen Ende eingeschütteten Kohlen in der Retorte eben abwärts gleiten und in gleichmässiger Schicht liegen bleiben, ohne sich unten anzuhäufen; das Gasableitungsrohr zweigt vom unteren Mundstücke ab, aus dem auch nach Beendigung der Destillation die Cokes beim Oeffnen des Verschlusses zum grösseren Theil von selbst in darunter gestellte Abfuhrwagen fallen (vergl. Fig. 138 unten auf S. 250).

Solche Retorten von elliptischem Querschnitt mit den Durchmessern 628 : 349 mm am oberen und 578 : 300 mm am unteren Ende und 540 mm am unteren Mundstücke, sowie einer Länge von 3,82 m erzielten auf der Gasanstalt von Kensal Green in London nach M'. Minn (Vortrag auf der Versammlung der „Institution of Gas Engineers“. J. Gasbel. 1892. 150) im Vergleich zu horizontalen Retorten folgende Betriebsresultate:

	geneigte Retorten	horizontale Retorten
Abtreibezeit	3 Stunden	$4^1/_2$ Stunden
Ladung pro Charge	165 kg	152 kg
Chargen pro 1 Stunde . . .	14	9
„ „ 8 Stunden . . .	112	72
Kohlen „ 8 „ . . .	18491 kg	10973 kg
Lohn für 3 Mann (Schicht 8 Stunden) . . .	3 à $5^4/_{12}$ = 16,00 M.	2 à $5^4/_{12}$, 1 à $5^7/_{12}$ = 16,25 M.
Kohlen pro Mann und Schicht .	6164 kg	3658 kg
Lohn pro 1000 kg Kohlen . .	82,2 Pf.	148,1 Pf.

Die Erhitzung der Retorten geschah zunächst durch direkte Feuerung in geschlossenen Oefen, später versah man diese zur besseren Ausnutzung der Wärme mit Zügen, durch welche hinstreichend die Feuerluft die zu mehreren über und neben einander angeordneten und vor der direkten Berührung mit der Flamme durch Mauerwerk geschützten Retorten erhitzte. Weil aber diese „dampfkesselartige" Einmauerung zu

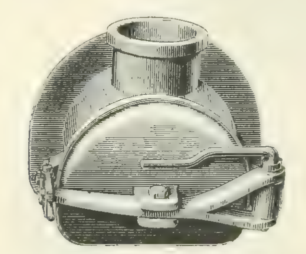


Fig. 133. Retorten-Mundstück mit Morton-Verschluss.

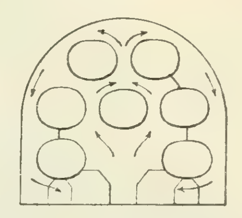


Fig. 134. Anordnung der Retorten im Ofen.

einer ungleichmässigen Erhitzung führte, die unteren Retorten leicht verbrannten, während die oberen noch nicht heiss genug wurden, liess man dieselben in einem einzigen geschlossenen Raume aufgehängt oder gestützt von dem sich frei entwickelnden Feuer rings umspülen, während passend angebrachte Scheidewände die Feuergase um die Retorten leiteten, wie es Fig. 134 nach Schilling für einen Ofen mit 7 ovalen Retorten versinnlicht. Für mehr als 8 Retorten in demselben Ofen wurden zwei Rostfeuerungen angeordnet.

Neben die Rostöfen traten alsbald nach der praktischen Ausgestaltung der Gasheizung (s. diese) Generatoröfen, um deren Konstruktion und Verbesserung sich besonders Ponsard und Lencauchez, Müller und Eichelbrenner, Liegel, Oechelhäuser, Schilling, Hasse u. A. Verdienste erworben haben und die heute bei grösseren Gaswerken in ausgedehnter Verwendung stehen. Auch den bei der Gasbereitung abfallenden Theer verwendet man vielfach zur Heizung der Retortenöfen, besonders da, wo die Marktlage eine andere Verwerthung desselben nicht vortheilhaft erscheinen lässt. Ueber die für die letzterwähnte Heizungsart dienenden Vorrichtungen vergl. den Abschnitt „Heizung und Wärmemessung".

Fig. 135 u. 136 zeigen als Beispiel einer vielverbreiteten Form einen der im Jahre 1878 von N. Schilling auf der Münchener Gasanstalt

erbauten und seitdem mehrfach verbesserten Oefen mit 9 horizontalen Retorten in heutiger Gestalt nach E. Schilling. Unter der Retortenhausflur befindet sich vor dem eigentlichen Ofen der an die Regeneration

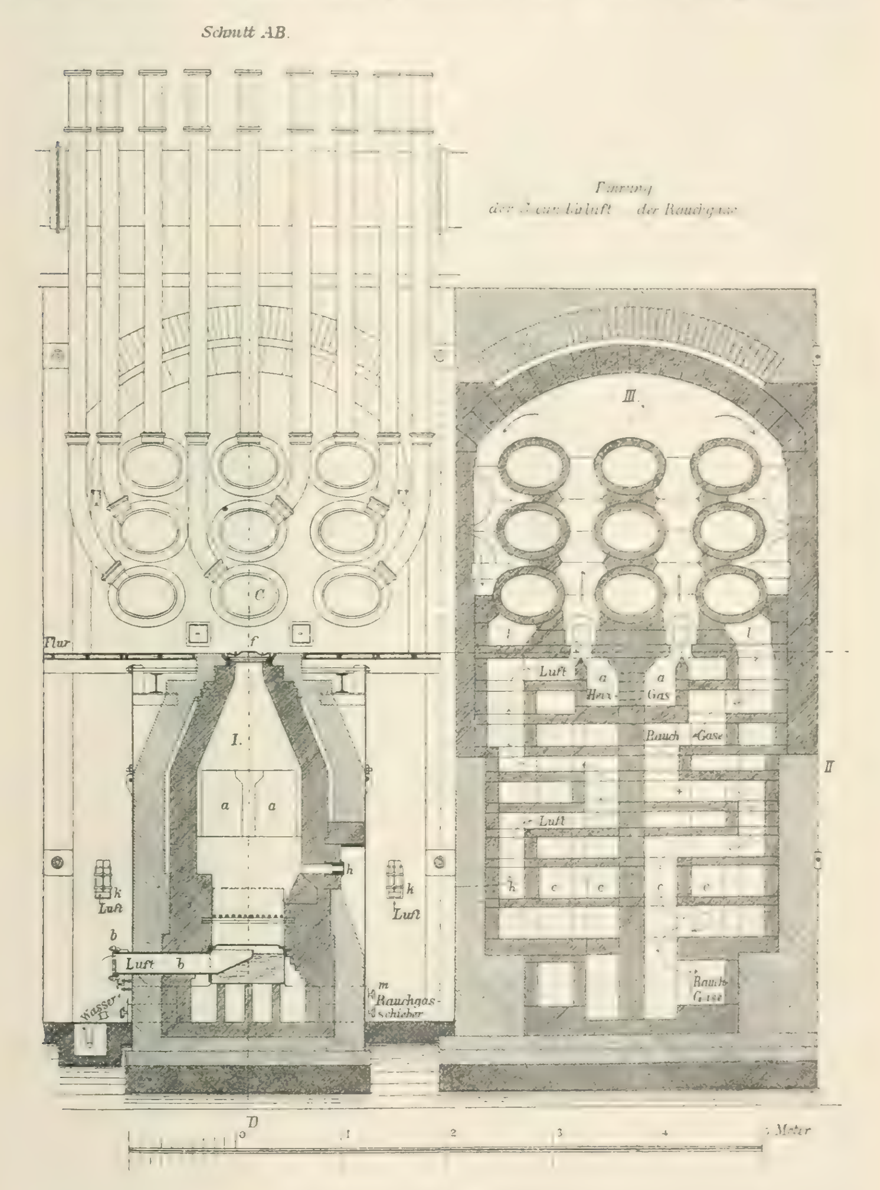


Fig. 135. Münchener Gasofen.

direkt angebaute Generator *I*. der am Fülldeckel *f* mit Cokes direkt aus den Retorten beschickt wird. Die Asche wird am unteren Mundstück *g* ausgezogen, nachdem durch die seitlich am Generator angebrachten Dübel *h* ein provisorischer Rost eingeschoben wurde, welcher während des Putzens

die Brennmaterialschicht zu tragen hat. Die Mundstücke *g* und *i* des Aschenraums bleiben während des Betriebes dicht geschlossen. Die Primärluft tritt durch den mit Regulierschieber versehenen gusseisernen Kanal *b* über dem Wasserspiegel des Verdampfungskastens ein, zieht mit dem

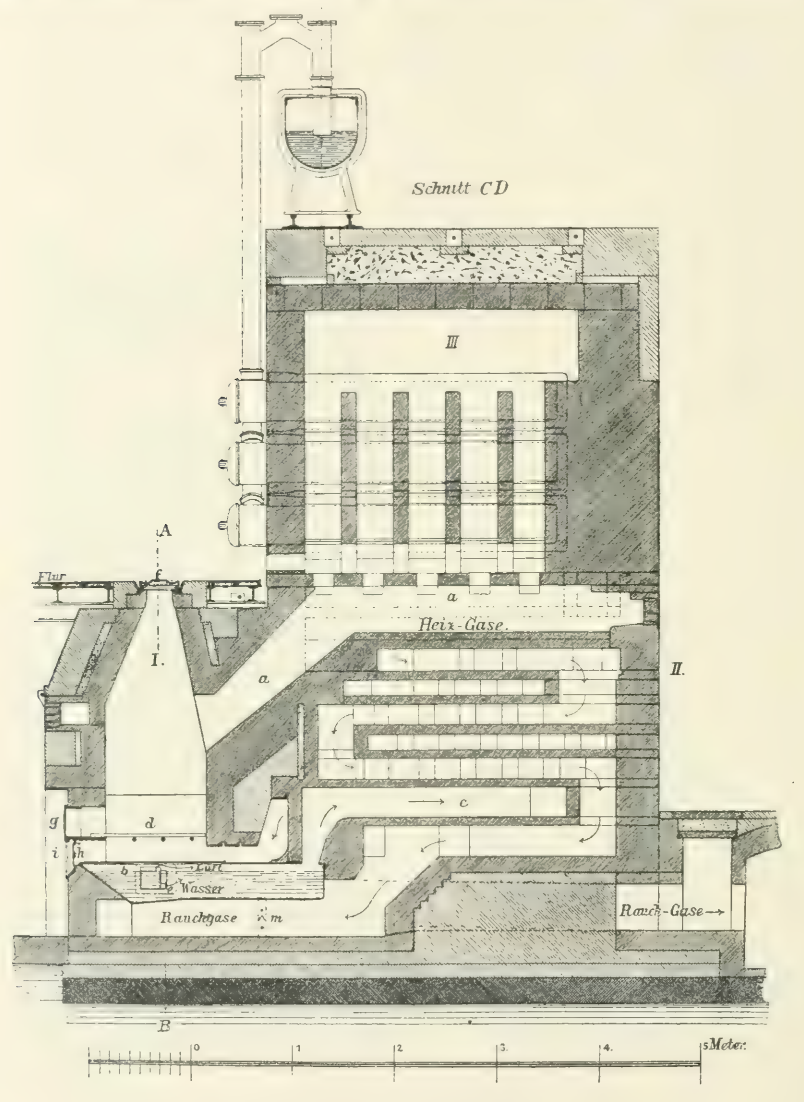


Fig. 136. Münchener Gasofen.

Wasserdampf unter der Abdeckung des Kastens durch das hintere offene Ende in die Kanäle *c* der Regeneration *II*, um zusammen vorgewärmt unter den gegen die Aussenluft abgeschlossenen Rost *d* zu gelangen. Der Betrieb des Ofens ist ein „nasser" und durch das zugleich mit der Primärluft zu den Cokes tretende Wasser wird Wärme gebunden, die dann wieder nutzbar wird. In Folge dessen geht auch der Gene-

rator weniger heiss, als bei trockenem Betriebe, was zur Schonung des Mauerwerks beiträgt. Das Wasser tritt durch den an *b* angegossenen gusseisernen Kanal *c* in den Verdampfungskasten. Durch Zufluss des Wassers für eine ganze Ofenreihe aus einem gemeinsamen kleinen Wasserbehälter mit Schwimmervorrichtung wird der Wasserspiegel konstant erhalten. Vom Generator gehen die Heizgase durch den schräg aufsteigenden zweitheiligen Heizkanal *a a* zu den Verbrennungsschlitzen im oberen Theile der Regeneration *II*. Diese bildet den Unterbau für den eigentlichen Ofenraum *III* und ist durch horizontale Kanäle mit vertikal über einander liegenden Trennungswänden gebildet, wodurch eine grosse Stabilität der Anordnung erzielt ist. Ueber der Thür liegt der Ofenraum mit 9 Retorten. Die Sekundärluft tritt an den beiden Vorderseiten der Regeneration durch die Regulirschieber *k k* ein und zieht durch mehrere Kanalreihen aufwärts. Sie vereinigt sich, bis über die Entzündungstemperatur vorgewärmt, bei den Brennerschlitzen mit den aus *a a* kommenden Heizgasen zur Verbrennung. Vorgewärmt wird die Sekundärluft durch die Rauchgase, die nach Umkreisung der Retorten vom Ofenraum durch die Kanäle *l* in die Regeneration treten. Diese durchziehen sie abwärts in horizontalen Kanälen, deren Anzahl sich nach der verfügbaren Tiefe der Kellerräume richtet, und gelangen zuletzt unter den Verdampfungskasten, um von da durch die Rauchgasschieber *m* nach dem Feuerkanal abzuziehen.

Ueber die Leistungen dieses Ofens berichtet Schilling:

	Neuner-Ofen	Achter-Ofen
Kohlen vergast in 24 Stunden . .	8200 kg	7350 kg
Ladung einer Retorte	151,8	153,1
Cokes zur Heizung verbraucht . .	802	893
Cokes gaben Aschenrückstände . .	125	80
Verheizter Kohlenstoff	677	813
Wasser verdampft	1092	1328

oder auf 100 kg vergaster Kohlen:

Cokesverbrauch	9,78 kg	12,15 kg
Kohlenstoffverbrauch	8,25	11,06
Asche	15,58	7,84
Wasser verdampft	136	149

Die Temperatur (mit Siemens' Wasserpyrometer) betrug:

	Neuner-Ofen	Achter-Ofen
in der Mitte des Ofens . .	1160—1220	1160—1220° C.
unter dem Wasserschiff . .	530	525

Die Zugmessungen ergaben:

im Ofen	3,5 mm	7,5 mm
vor dem Austritt i. d. Rauchkanal	12,5	16
im Kamin	13,5	17

Aus den Analysen folgt die Zusammensetzung der Heizgase:

	Kohlensäure	Kohlenoxyd	Wasserstoff	Stickstoff
Neuner-Ofen . .	9,5	21,0	23,8	45,7
Achter-Ofen . .	12,5	18,5	23,4	45,6

der Rauchgase:

	Kohlensäure	Sauerstoff	Kohlenoxyd	Stickstoff
Neuner-Ofen . .	18,7	0,2	—	81,1
Achter-Ofen . .	17,2	—	2,0	80,8

Vier solcher Oefen gaben bei fast ununterbrochenem Betriebe in den Jahren 1883 bis 1887 bei Verwendung von reiner Saarkohle eine durchschnittliche Gasausbeute von 255 cbm pro Tag und Retorte.

Einen Gasgeneratorofen nach Hasse-Didier mit geneigt liegenden Coze-Retorten der Stettiner Chamotte-Fabrik A.-G.

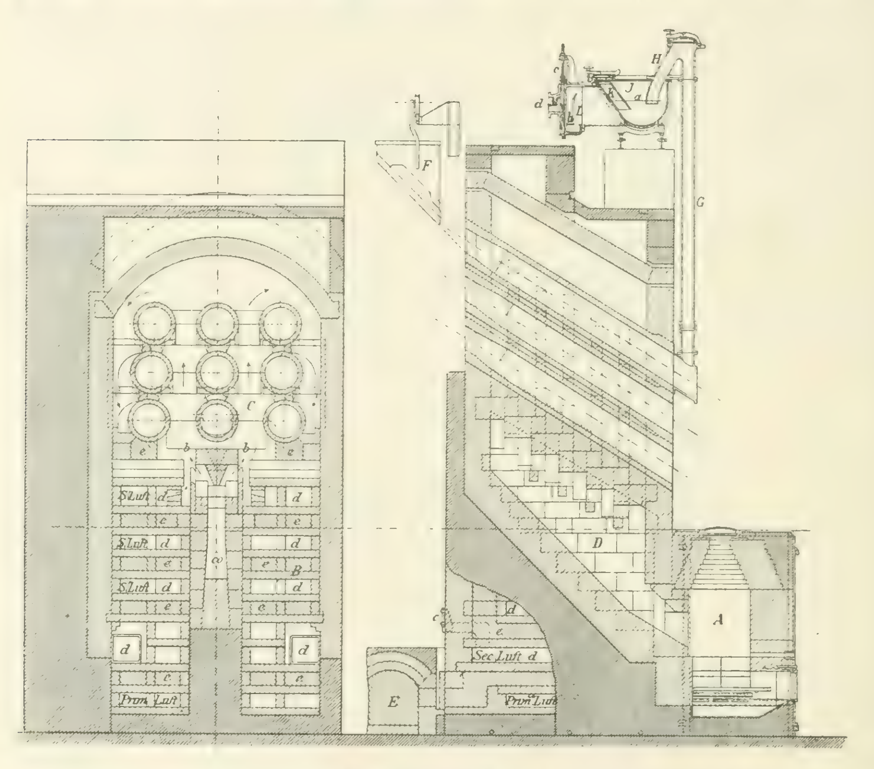


Fig. 137 u. 138. Hasse-Didier's Gasgeneratorofen mit geneigt liegenden Retorten.

vorm. Didier zeigen Fig. 137 u. 138 im Längs- und Querschnitt. Der am Boden ein Wassergefäss enthaltende Generator *A* wird durch die verschliessbare Oeffnung von oben direkt aus den Retorten mit Cokes beschickt und erhält durch die beiden Kanäle *a* von der Hinterwand des Regenerators aus vorgewärmte Primärluft zugeführt; von hier aus steigen die Heizgase durch den Kanal *D* schräg aufwärts und treten bei *bb* in den Ofenraum *C*, zugleich mit der Sekundärluft, welche parallel mit den Heizgasen, nur durch eine Platte von ihnen getrennt, an derselben Stelle austritt. Die beiden Gasströme vermischen sich allmälig und verbrennen, während sie zwischen den Retortenreihen auf- und an den Ofenwänden absteigen, um dann als Rauchgase durch die horizontalen Regeneratorkanäle *ee* hin- und hergehend hier ihre Hitze

abzugeben und nach dem Rauchgassammelkanal *E* zu entweichen. Die sekundäre Luft tritt durch die regulirbaren Oeffnungen *c* in die Kanäle *d d*, welche zwischen *e e* liegen, erwärmt sich hier und trifft mit der nöthigen Temperatur auf die Heizgase in *b b*. Bei *F* befindet sich eine bequem zu handhabende Beschickungsvorrichtung (Patent Riedel).

Die aus den Retorten entweichenden Destillate zerfallen in Ammoniakwasser, Theer und Gas. Im letzteren hat man bisher nachgewiesen:

Lichtgebende Bestandtheile.

Gase:	Aethan C_2H_6	Styrol C_8H_8
	Aethylen C_2H_4	Inden C_9H_8 [1])
	Propylen C_3H_6	Naphtalin $C_{10}H_8$
	Butylen C_4H_8	Methylnaphtalin $C_{11}H_{10}$
	Acetylen C_2H_2	Acenaphthen $C_{12}H_{10}$
	Allylen C_3H_4	Fluoren $C_{13}H_{10}$
	Crotonylen C_4H_6	Fluoranthen $C_{15}H_{10}$
	Pentylen C_5H_8	Propan C_3H_8
Dämpfe:	Benzol C_6H_6	Butan C_4H_{10}
	Toluol C_7H_8	Pyridin C_5H_5N [1])
	Xylol C_8H_{10}	Picolin C_6H_7N [1])
	Thiophen C_4H_4S	phenolartige Körper [1])

Verdünnende Bestandtheile.

Wasserstoff H Methan CH_4 Kohlenoxyd CO.

Verunreinigende Bestandtheile.

Kohlensäure CO_2	Geschwefelte Kohlenwasserstoffe
Ammoniak NH_3	Schwefelkohlenstoff CS_2
Cyanwasserstoffsäure CNH	Kohlenstoffoxysulfid COS
Cyanmethyl C_2H_3N	Phenylsenföl C_6H_5NCS
Schwefelwasserstoff SH_2	Stickstoff N

Zur möglichst vollständigen Beseitigung des Ammoniakwassers, des Theers, sowie der verunreinigenden Bestandtheile (bis auf den Stickstoff), lässt man die Destillate eine Reihe von Apparaten passiren, in denen sie einer mechanischen und chemischen Reinigung unterworfen werden. Dazu dienen:

Die Vorlage oder Hydraulik. Vom Mundstücke der Retorte zweigt sich nach aufwärts das Steigrohr *G* (Fig. 138) ab und mündet — häufig noch unter Vermittelung eines horizontalen „Sattelrohres" — vermittelst des abwärts gerichteten Tauchrohres *H* in die Vorlage *J*, ein auf der Ofendecke hinlaufendes und allen Retorten eines Ofens, meist auch einer ganzen Ofenreihe, gemeinsames trogartiges Gefäss, in dem sich ein grosser Theil des Theers und Ammoniakwassers verdichtet. Dadurch wird auch zugleich ein Wasserverschluss an der Mündung des Tauchrohres hergestellt, der ein Zurücksteigen des Gases in die Retorten während des zum Ausleeren und Neubeschicken er-

[1]) Dennstedt und Ahrens, B. **27**. Ref. 601 nach J. B. d. Hamb. wissensch. Anstalten **1893**. 132.

forderlichen Oeffnens derselben unmöglich macht. Eine Anzahl in die Vorlage tauchender Putzrohre K machen den Inhalt der Vorlage auch während des Betriebes, zur Beseitigung der sehr störenden Theerverdickungen, zugänglich und sind, ebenso wie Steig- und Tauchrohr, mit gasdicht schliessenden Deckeln versehen. Bei L befindet sich ein Ableitungsrohr nebst Drory'schem Theerabgang, unter dessen Scheidewand b hindurch der schwerere Theer zuerst abfliesst. Die Höhe des Theerniveaus bei d wird durch den mittelst Schraubenspindel c auf- und abwärts verstellbaren Theerstandschieber M unter Berücksichtigung der spez. Gew. von abfliessendem Theer und zurückbleibendem Ammoniakwasser (6 : 5) so regulirt, dass die Höhe des Flüssigkeitsspiegels und die Tauchung in der Vorlage immer das richtige Maass einhalten. Während der Theer in die Theercisternen abfliesst, gelangt das Gas in die

Kondensatoren oder Kühler. Dieselben haben den Zweck, das die Vorlage mit einer Temperatur von 50 bis 100° C. verlassende Gas auf 12 bis 15° C. abzukühlen und die demselben beigemengten Wasser- und Theerdämpfe niederzuschlagen. Dies darf jedoch nur langsam geschehen, um Naphtalinverstopfungen zu vermeiden. Daher lässt man in der Regel das Gas zunächst durch solche Kühler streichen, welche die vom Gase empfangene Wärme der sie umgebenden Luft mittheilen (Luftkühler); da sehr grosse Flächen, also sehr grosse Kühler erforderlich sind, um auf diese Weise dem Gase die Wärme vollständig zu entziehen, schickt man es meist noch durch solche Kühler, deren Wandungen zum Theil von kaltem Wasser umspült werden (Luft- und Wasserkühler) und erzielt dann den Rest der Kühlung schnell und sicher, ohne die Leuchtkraft des Gases zu beeinträchtigen.

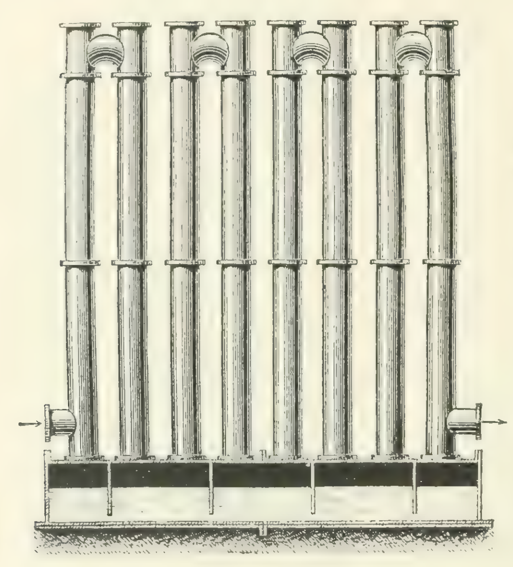


Fig. 139. Luftkühler.

Einen Luftkühler älterer Konstruktion zeigt Fig. 139, eine andere, ursprünglich von Kirkham herrührende, Form mit innerem Kühlmantel Fig. 140. Eine Modifikation der letzteren, wie die Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Aktien-Gesellschaft sie nach Angabe von Lintz baut, ist im Durchschnitt durch Fig. 141 versinnlicht; damit das Gas eine grössere Geschwindigkeit erhält und sich an den Wänden stärker reibt, also auch mehr Theer ausscheidet, enthält der ringförmige Hohlraum Zwischenwände, durch die das Gas mehrmals auf- und abgeführt wird. Zwischen den Kammern für das eintretende warme und das austretende kühlere Gas befindet sich ein Zwischenraum, der eine Wiederanwärmung des bereits gekühlten Gases verhindert. Die Anordnung eines

einfachen Röhrenkühlers für Wasserkühlung zeigen Fig. 142 u. 143, während bei Mohr's Kühler (Fig. 144 u. 145) das Streben zu Grunde liegt, durch möglichste Vergrösserung der kühlenden Flächen eine verstärkte Wirkung zu erzielen. Derselbe besteht aus einzelnen Rohrsträngen *A*, welche durch Uebergangskästen *B* und durch Fusskästen *C* verbunden sind. Das Gas tritt unten in das rechts gelegene Rohr ein und verlässt den Kühler bei *D*. Das innere Rohr kann durch Wasser oder Luft gekühlt werden. Im ersteren Falle tritt das Wasser bei *E* ein, durchströmt den Kühler in einer dem Gasstrome entgegengesetzten Richtung und verlässt ihn beim Gaseintritt. Im zweiten Falle werden die oberen Deckel *H* abgenommen; in Folge der Erwärmung der inneren Rohre durch das zu kühlende Gas wird die in denselben befindliche Luft in lebhafte Aufwärtsbewegung versetzt, während von unten kühle Luft nachströmt, also jedes Rohr gewissermassen einen Schornstein bildet. Durch die Zickzackform dieses Kühlers soll ausser einer Vergrösserung der kühlenden Oberfläche auch noch der Vortheil erreicht werden, dass in Folge der beständigen Richtungsänderung und der hierdurch erzielten Stosswirkung die Ausscheidung des Theers befördert wird.

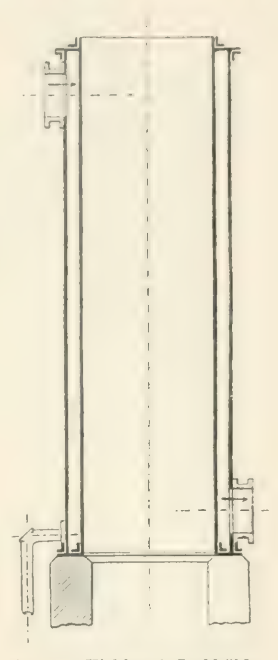


Fig. 140. Kirkham's Luftkühler.

Die gesammte Wärmemenge, die dem Gase, sowie dem davon mitgeführten Wasserdampfe zu entziehen ist, berechnete Lürmann (St.E. **1884.** 35; J. Gasbel. **1884.** 633) auf 10 950 cal. auf je 100 cbm, und Perissini (J. Gasbel. **1880.** 568) stellte die Grösse der erforderlichen Kühlfläche für die verschiedenen Kühlsysteme fest.

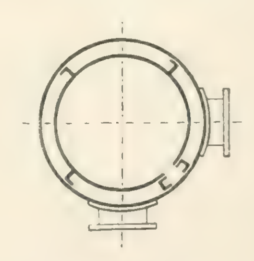


Fig. 141.
Luftkühler nach Lintz.
Durchschnitt.

Die Theerscheider sollen den in Form feiner Tröpfchen im Gase suspendirten Theer zurückhalten. Die älteste und noch immer viel benutzte Form derselben ist der Apparat von Pelouze und Audouin (J. Gasbel. **1873.** 363), wie ihn Fig. 146 in einer verbesserten Form nach Leybold (J. Gasbel. **1893.** 585) darstellt. Bei demselben gelangt das bei *A* eintretende Gas in den Innenraum einer, ursprünglich kreisförmigen, jetzt meist vier- bis achteckigen Glocke *B*, deren Wände aus 2 bis 4 konzentrischen Blechen mit feinen, in den verschiedenen Schichten verschieden gestalteten Oeffnungen gebildet sind. Diese letztere sind so angeordnet, dass jeder Oeffnung in dem einen Bleche die geschlossene Wand in dem nächsten gegenübersteht, wodurch das aus dem Innern der Glocke tretende Gas aufs feinste vertheilt und zu vielfachem Anstoss an die Blechwandung veranlasst wird. Dadurch wird erreicht, dass der Theer sich zu grösseren Tropfen vereinigt, an den Wänden hinabläuft und sich unten ansammelt,

wo sich ein Abfluss für ihn befindet, während das aus der Glocke tretende Gas den Apparat durch Rohr C verlässt. Die mit ihrem unteren Rande in die angesammelte Theermasse tauchende Glocke ist hier hydraulisch abgeschlossen und an ihrer oberen Anhängung durch Gewicht D beweglich ausbalancirt. Durch diese Befestigung und einen bei E angebrachten Regulator kann die Glocke auf einen be-

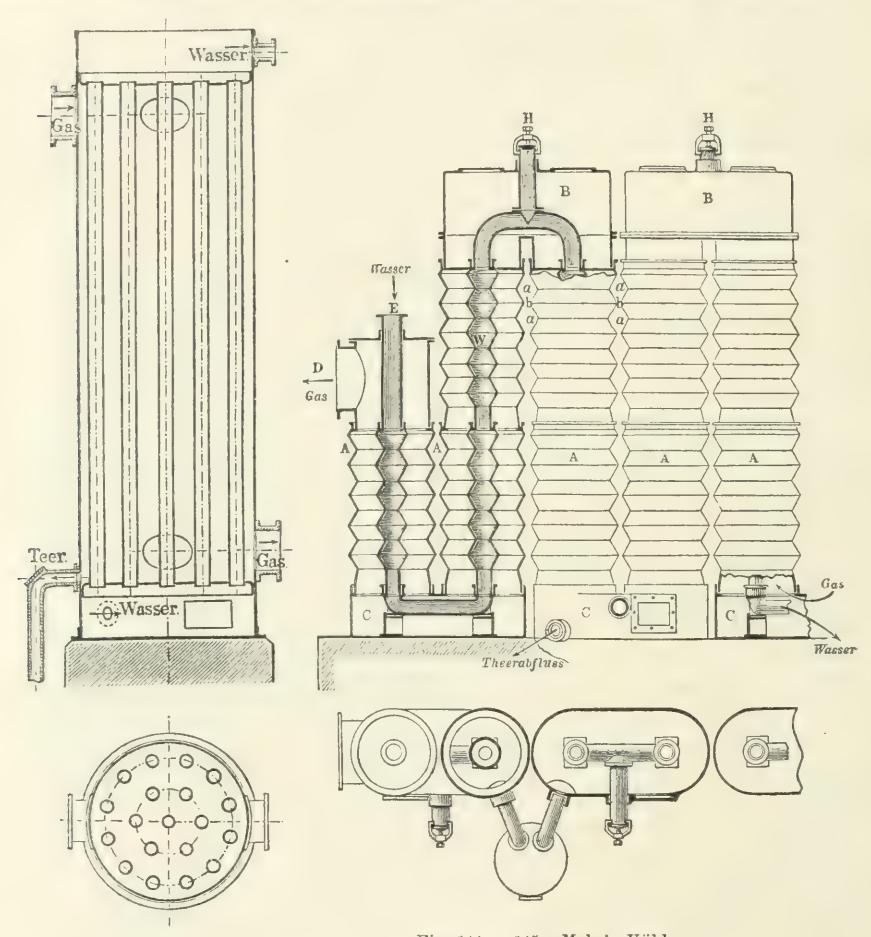


Fig. 142 u. 143.
Einfacher Wasserkühler.

Fig. 144 u. 145. Mohr's Kühler.

stimmten Druck eingestellt werden, der Art, dass sie bei wachsendem Drucke des austretenden Gases sich hebt und mehr Oeffnungen für den Durchtritt desselben freigiebt, bei abnehmendem Drucke sich wieder senkt und das Gas mit gleichbleibendem Drucke von etwa 40 bis 45 mm den Apparat verlässt. In Fig. 147 und 148 ist die Glocke für sich mit den durchlochten Blechen vergrössert in Ansicht und Durchschnitt dargestellt.

Den gleichen Zweck, zugleich mit einer Waschung des Gases, erreicht der von der Berlin-Anhalt. Maschinenbau-A.-G. ge-

baute Drory'sche Theerwascher Fig. 149 und 150 (D. R. P. 48876. J. Gasbel. 1890. 150). Derselbe besteht aus einer Waschkammer *A* und Stosskammer *B*; in ersterer durchstreicht das Gas eine Schicht Ammoniakwasser, welche den Theer auswäscht, in letzterer passirt es Bleche mit engen Oeffnungen und giebt in Folge dieser Prall-

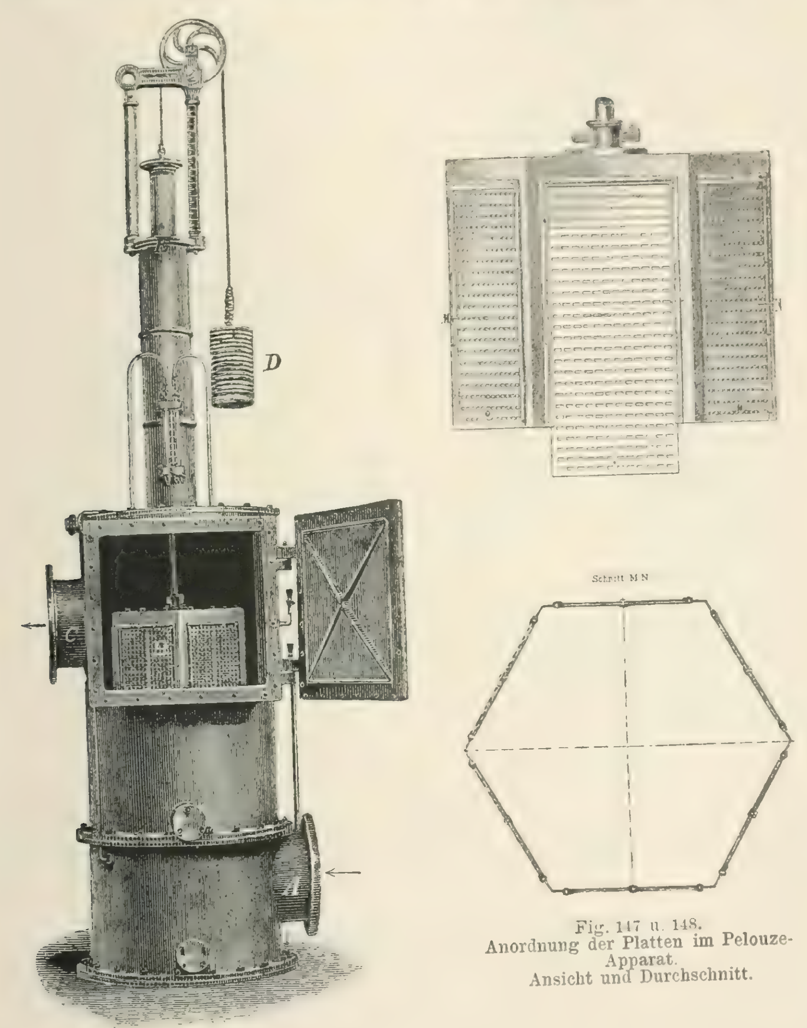


Fig. 147 u. 148.
Anordnung der Platten im Pelouze-Apparat.
Ansicht und Durchschnitt.

Fig. 146.
Leybold's Theerscheider nach Pelouze und Audouin.

wirkung den Theer ab. Durch ständigen Zufluss von Ammoniakwasser wird eine Uebersättigung der Flüssigkeiten, sowie eine Verstopfung der waschenden Theile verhindert. Die Drory'schen Theerabgänge *C* und *D* an beiden Kammern lassen nur den Theer ständig abfliessen, die Verbindungsöffnungen *a* ermöglichen eine Ausgleichung des Gasdrucks mit den Kammern, die Stellschieber *E* und *F* die unveränderte Einhaltung des gleichen Wasserstandes. Das Gas tritt durch

G nach Kammer *A* ein, durchstreicht die Waschflüssigkeit und steigt durch *H* nach *B*, wo es die Stossplatten *J* durchdringen muss, um durch *K* wieder hinaus zu gelangen. Durch Gegengewichte *L* wird die Glocke *J* auf den gewünschten Druck eingestellt. Die Stossbleche *J*,

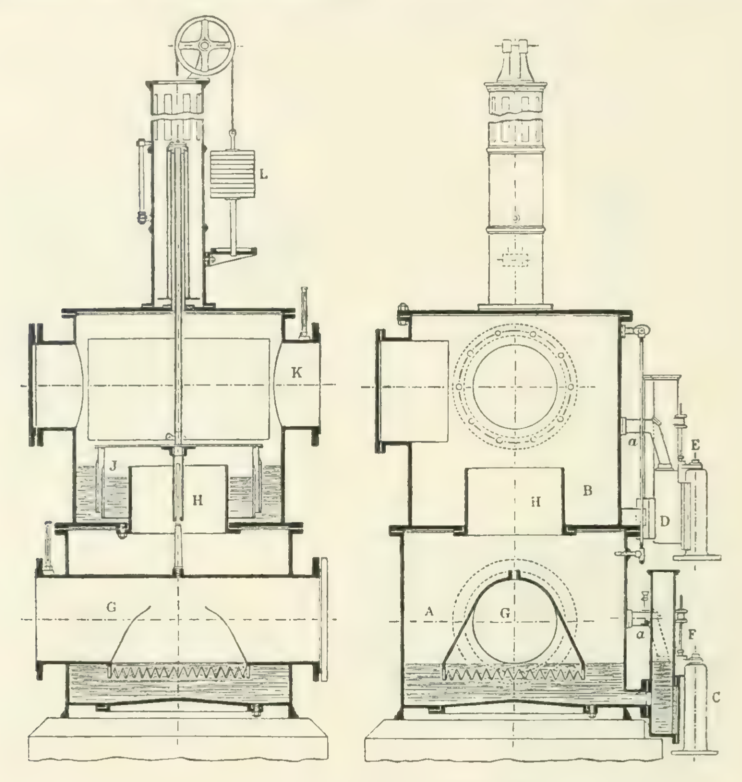


Fig. 149 u. 150. Drory's Theerwascher.

welche in zwei Ringpaaren angeordnet und ähnlich wie beim vorigen Apparate eingerichtet sind, stellt Fig. 151 in natürlicher Grösse dar. Das innere Blech jedes Paares ist mit durchgehenden engen Schlitzen *a a*

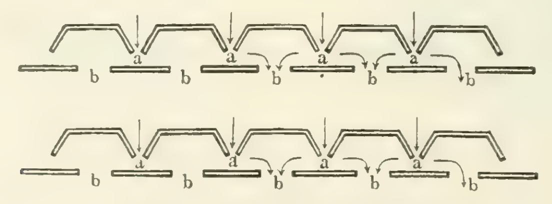


Fig. 151. Bleche zum Theerwascher.

versehen, während in dem zweiten Blech die ebenfalls durchgehenden Schlitze *b b* eine weite Durchgangsöffnung bieten. Die Schlitze *b* sind gegen *a* derartig versetzt, dass das Gas beim Durchgang durch *a a* gegen das volle Blech des äusseren Ringes anprallt und hiebei vom Theer befreit wird.

Bei Chevalet's Wascher (Ann. industr. **1890**. 376) passirt das Gas 2 bis 3 kleingelochte Siebböden von unten aufsteigend in sehr feiner Vertheilung und tritt über jedem Siebboden durch eine 8 bis 10 mm hohe Wasserschicht; in Fleischhauer's Gasstrahlwascher (D.R.P. 38303; J. Gasbel. **1887**. 27. 1020) wird der Gasstrom in feinste Strahlen getheilt und mit Gewalt auf Flächen geführt, welche fortwährend mit Wasser benetzt und abgespült werden.

Die Scrubber und Ammoniakwascher sollen das im Gase noch vorhandene Ammoniak vor dem Beginne der chemischen Reinigung möglichst vollständig entziehen und durch Ueberführung in Wasser anderweitiger Ausnutzung zugänglich machen; zugleich wird auch vom Ammoniak ein Theil des Schwefelwasserstoffs, der Kohlensäure und des Schwefelkohlenstoffs aufgenommen. Die ältere noch vielfach in Benutzung stehende Form der Scrubber bildet einen runden bis polygonalen Thurm, der mit einem festen, viele Spalten und Oeffnungen enthaltenden Materiale angefüllt ist. Während das von unten eintretende Gas diese Schicht passirt, wird es von entgegenrieselndem Wasser in feiner Vertheilung gewaschen. Als Füllmaterial dienten früher meist Cokesstücke, an deren Stelle man nun hölzerne Stabgitter verwendet, die in sich kreuzender Stabrichtung über einander geschichtet sind. Das über der Vertheilungsschicht in einem Strahle unter Druck eintretende Wasser trifft auf eine darunter befindliche konkave Vertheilungsplatte und wird dadurch in einen feinen Sprühregen zertheilt. Das Gas hat gemeiniglich mehrere solcher Apparate nach einander zu durchstreichen; zum Berieseln dient im ersten Gaswasser, im folgenden eventuell ammoniakärmeres, im letzten reines Wasser. Fig. 152 zeigt einen älteren Cokesscrubber, wo *a* den Eintritt, *b* den Austritt des Gases, *c* eine Sprühvorrichtung, *d* ein Syphonrohr für den Wasserabfluss und *e* den Siebboden bezeichnet, auf dem die Cokesschicht ruht.

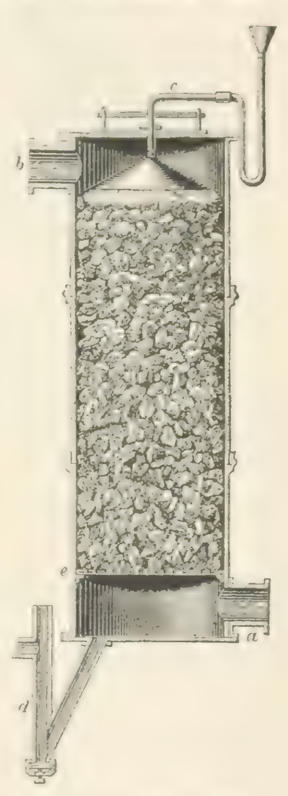


Fig. 152. Cokesscrubber.

Um eine noch feinere Vertheilung des Gasstromes und innigere Berührung mit der Waschflüssigkeit zu erreichen, enthalten neuere Apparate noch andere Einlagen. So enthält Kunath's Zackenwascher schichtweise über einander geordnete Reihen zackenartig ausgestanzter Blechstreifen, die eng neben einander mit den Spitzen nach oben gerichtet und von ebenfalls am Rande gezackten Blechen überdeckt sind; der unten eintretende Gasstrom wird unter der Decke horizontal abgelenkt und strömt am Zackenrande des Deckbleches, das von oben mit Wasser berieselt wird, vertikal aufwärts, um unter der nächsten Lage einen gleichen Weg zurückzulegen.

Der Patent-Plattenwascher der Berlin-Anhalt. Maschinenbau-A.-G. enthält eine Anzahl über einander stehender vertikaler Plattenbündel aus schwachen Blechen, die in geringem Abstande von einander gelagert sind, und zwischen je zwei solcher Plattenbündel eine Reihe horizontaler Wasserrinnen, von denen je das darunter befindliche Plattenbündel in dünnen Strahlen berieselt wird, während das Gas in hin- und hergehender Richtung zwischen den Platten aufsteigt.

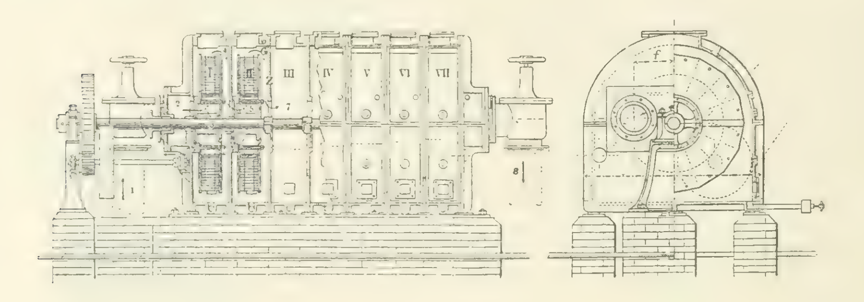


Fig. 153 u. 154. Standard-Wascher.

Grosse Verbreitung besitzt, zunächst in England, aber auch auf dem Kontinent, der Standard-Wascher, wie ihn Fig. 153 bis 156 darstellen. Derselbe erfordert eine Betriebskraft, welche eine horizontale mit einer Anzahl von Scheibenrädern besetzte Welle in

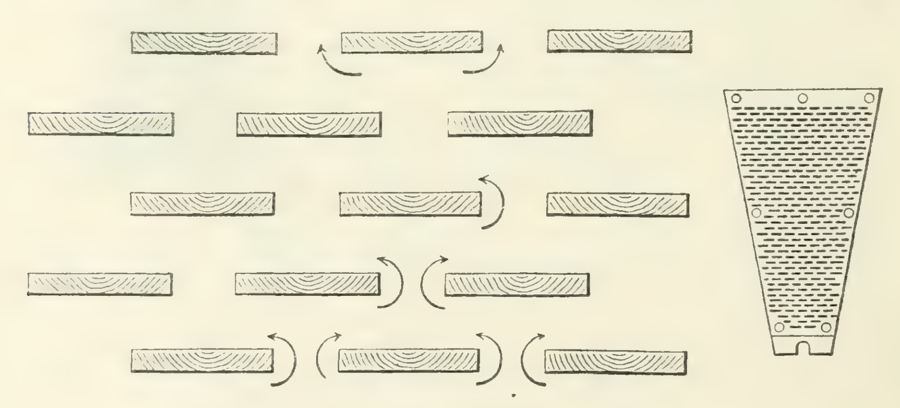


Fig. 155 u. 156. Standard-Wascher. Details.

Bewegung setzt. Diese einzelnen Räder sind seitlich durch je zwei Blechwände begrenzt, welche bis auf ihren inneren Ring voll im Blech ausgeführt sind. Zwischen diesen Blechwänden ist in jedem Rade eine Anzahl (12 bis 24) Packete von Holzstäbchen eingeschoben, zwischen denen das Gas in fein zertheilten Strömen, wie in Fig. 155 angedeutet, hindurchgeht. Die Holzstäbchen, deren Zahl in jedem Packet 135 bis 336 beträgt, sind durch Blechstreifen (Fig. 156) gehalten, in deren Schlitze sie eingesteckt sind, und können in dieser Zusammenfügung leicht aus den einzelnen Feldern des Scheibenrades

herausgenommen werden. Die Wirkungsweise ist folgende (Fig. 153): Das Gas tritt bei Pfeil *1* durch die Vorkammer *2* in das Innere des sich mit der Achse *3* drehenden Scheibenrades *I* ein, durchstreicht dieses Rad und verlässt dasselbe am äusseren Umfange bei *4*, geht dann durch das zweite Scheibenrad von innen (Pfeil *5*) nach aussen (Pfeil *6*), dann durch das dritte Rad (Pfeil *7*) etc. und verlässt schliesslich den Wascher durch das Ausgangsventil bei *8*. Da sämmtliche Scheibenräder sich gemeinsam mit der Achse *3* drehen und mit ihren abgedrehten Dichtflächen gegen die Zwischenwände *Z* abschliessen, so ist das Gas gezwungen, hinter einander die Scheiben *I* bis *VII* von innen nach aussen zu durchstreichen. Das reine Wasser tritt dagegen bei der letzten Kammer (*VII*) ein und fliesst durch die Oeffnung in der Zwischenwand von Kammer *VII* nach Kammer *VI* u. s. w., wie dies durch die punktirte Wasserlinie in Fig. 153 angegeben ist. Durch diese Gegenstromwirkung wird das Gas bis auf die letzten Spuren von Ammoniak befreit.

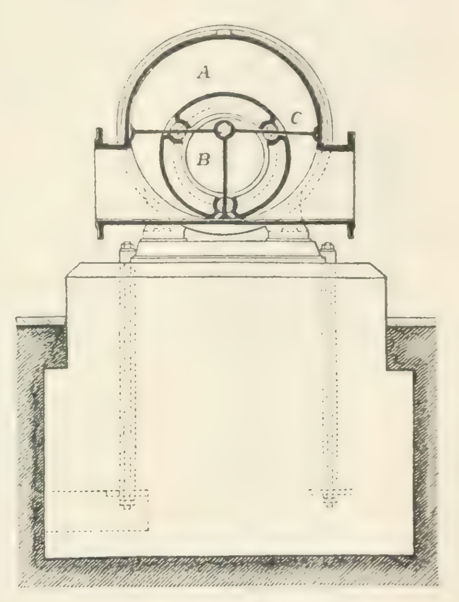


Fig. 157. Beale's Gassauger.

Ausserdem sind noch zahlreiche andere Konstruktionen von Waschern, wie die von Ledig (J. Gasbel. **1888**. 195; **1892**. 492), Livesey, Klönne (J. Gasbel. **1885**. 922; **1886**. 213. 932) etc. mit bestem Erfolge in Gebrauch.

Eine Methode zur Entfernung des Ammoniaks auf trockenem Wege rührt von Bolton und Wanklyn (J. Gasbel. **1882**. 282. 566) her und bedient sich des Superphosphats, sauren phosphorsauren Calciums, welches das Ammoniak bindet und eine für Düngungszwecke sehr geeignete Verbindung damit eingeht. Das Verfahren wird in München seit 1882 angewandt. Das nach der Kühleranlage nur einen Theerscheider (Pelouze) zur hierbei erforderlichen völligen Beseitigung des Theers und einen leeren Scrubbercylinder zur Ausgleichung der Druckschwankungen passirende Gas tritt dort mit einem Gehalt von 2 bis 4 g Ammoniak im Cubikmeter in die Superphosphatreiniger, die es mit weniger als 1 g pro 100 cbm verlässt. Die untersten Lagen des Reinigerkastens, auf die das Gas zunächst trifft, werden mit schon gebrauchter Superphosphatmasse beschickt, die oberen mit frischer, die Masse kann 7 bis 8 % Stickstoff (= 8,5 bis 9,7 % Ammoniak) aufnehmen, also genügen 1000 kg davon zur Reinigung von 32300 cbm Gas mit 3 % Ammoniakgehalt. Das angereicherte Material wird nach dem Stickstoffwerth verkauft, das Rohmaterial, Superphosphat, von den chemischen Fabriken geliefert. Ein Rhodangehalt der gebrauchten Masse (nach Bunte [J. Gasbel. **1882**. 284] 0,46, nach Schilling 2,55 %)

ist dem Pflanzenwuchse nicht schädlich (J. Albert, Ueber den Werth verschiedener Formen stickstoffhaltiger Verbindungen für das Pflanzenwachsthum. Inaug.-Dissert. Halle 1883. — Märcker, Ueber die giftigen Wirkungen des Rhodanammoniums auf den Pflanzenwuchs. Gem. Zeitg. **1884**; Biedermann's C.-Bl. **12.** 497).

Meist schon direkt hinter den Kondensatoren, also noch vor den Theerwaschern, sind die Gassauger eingeschaltet, die den Druck in den Retorten auf das zulässige Maass zurückzuführen und das Gas in die Reinigungsapparate zu drücken haben. Diese sind:

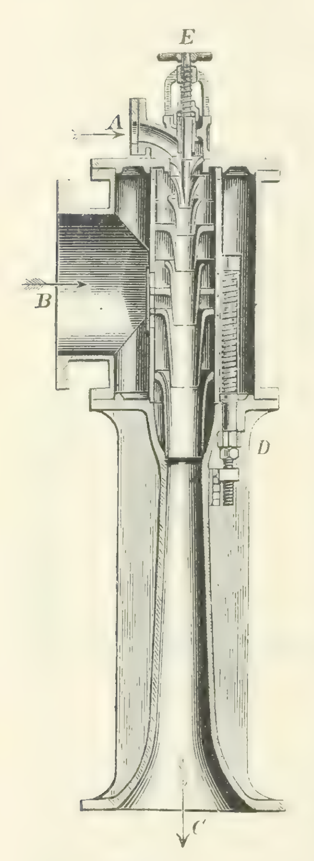


Fig. 158.
Körting's Dampfstrahlexhaustor.

Glockenexhaustoren, bei denen eine in Wasser tauchende Glocke durch eine Betriebsmaschine abwechselnd gehoben und gesenkt wird und so unter Vermittelung entsprechend konstruirter Wasserventile als Saug- und Druckpumpe auf das Gas wirkt[1]).

Kolbenexhaustoren, wie der Gareis'sche Gassauger (J. Gasbel. **1880.** 252). Bei demselben bewegt sich in einem vertikalen Cylinder, der in der Mitte seiner Höhe diametral gegenüberstehend die Gasein- und Austrittsöffnungen enthält, ein Kolben auf- und abwärts und bewirkt so das Ansaugen und Fortdrücken, gleichzeitig durch drehende Bewegung die Vertheilung des Gases, so dass Ventile nicht erforderlich sind. Diese doppelte Bewegung wird dem Kolben durch zwei sich in entgegengesetzter Richtung drehende konische Räder ertheilt.

Rotirende Gassauger. Unter diesen ist der verbreitetste der Beale'sche Gassauger, wie ihn Fig. 157 im Durchschnitt nach der Ausführung der Berlin-Anhalt. Maschinenbau-A.-G. mit 3 Flügeln darstellt. In dem cylindrischen Gehäuse desselben *A* dreht sich excentrisch eine hohle Walze *B*, deren Mantelfläche von drei Längsschlitzen durchbrochen wird. In diesen Schlitzen bewegen sich mit gasdichtem Schlusse drei Schieberplatten *C*, die mit Zapfen in kreisförmige Führungsnuthen der ebenen Deckelflächen von *A* derart eingreifen, dass sie bei der Drehung von *B* sowohl an diese Deckelflächen, wie auch an die krummen Flächen von *A* dicht anschliessen und so bewegliche Kammern bilden, in denen das Gas auf der einen Seite aus dem Zuleitungsrohr aufgenommen und auf der anderen nach dem Ableitungsrohr hinausgedrück wird.

Dampfstrahlexhaustoren, wie sie von Gebr. Körting in Hannover gefertigt werden (Fig. 158). Dieselben arbeiten nach dem

[1]) Abbildung und genaue Beschreibung des Apparats s. in N. Schilling's Handbuch der Steinkohlengas-Beleuchtung. 3. Aufl. S. 344. — Muspratt's Chemie in Anwendung auf Künste und Gewerbe, 3. Aufl. 4. 662.

Prinzip des Injektors; der bei *A* einströmende Dampf passirt der Reihe nach eine Anzahl konischer Düsen und reisst dabei das bei *B* zutretende Gas mit zum Ausgangsrohr *C*. Durch einen bei *E* stellbaren Stift lässt sich die Dampfmenge, durch die Schraube *D* die Einströmungsöffnung der grösseren Düsen für das Gas reguliren.

Um den Druckunterschied auszugleichen, der durch die vielfachen Schwankungen in der Gasproduktion bei der gleichmässigen Arbeit des durch die Dampfmaschine bewegten Gassaugers in der Vorlage entstehen würde, auch einem gefährlichen Ueberdruck in derselben für den Fall eines unvorhergesehenen Stillstandes des Gassaugers vorzubeugen, befindet sich beim Gassauger noch ein besonderer Gasdruckregler. Derselbe steht mit dem Saugrohr vor, sowie mit dem Druckrohr hinter dem Gassauger in Verbindung und enthält eine auf bestimmte Druckgrenzen eingestellte Glocke, die bei Ueberschreitung derselben im einen oder anderen Sinne durch ihre Hebung resp. Senkung

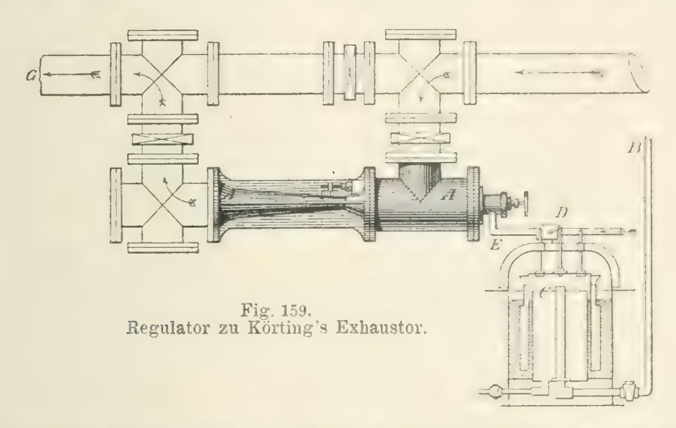


Fig. 159.
Regulator zu Körting's Exhaustor.

entweder unter Umgehung des Saugers einen direkten Weg zwischen Saug- und Druckleitung (Umgang) und somit einen Ausgleich der zu grossen Druckdifferenz herstellt oder die Stellung der Drosselklappe in dem zum Gassauger führenden Dampfrohre verändert und damit den Gang dieses Apparats in entsprechender Weise beeinflusst. In ersterer Weise wirkt besonders der Bypass-Regulator von Elster, J. Pintsch's Umlaufregler und der Dessauer Umlaufregler der Berlin-Anhalt. Maschinenbau-A.-G., in letzterer der Hahn'sche Regler, sowie der Regulator zu Körting's Dampfstrahlexhaustor, wie ihn Fig. 159 zeigt. Hier strömt das Gas in der Richtung der Pfeile zum Injektor *A*, der seinen Dampf durch das mit Drosselklappe *D* versehene Dampfrohr *E* erhält. Die schwimmende Glocke *C* ist durch Rohr *B* in Verbindung mit der Vorlage, hebt sich, wenn dort der Druck zu hoch steigt, und öffnet *D* weiter und umgekehrt.

Die Beseitigung der nun noch vorhandenen Verunreinigungen, besonders des Schwefelwasserstoffs, der Kohlensäure, Cyanwasserstoffsäure, der Rhodanverbindungen, des Schwefelkohlenstoffs, sowie eventuell der weiteren Schwefelverbindungen, bildet die Aufgabe der

chemischen Reinigung. Die für diese in Anwendung gekommenen Methoden sind:

Die nasse Kalkreinigung, schon 1806 von Clegg eingeführt. Das Gas passirt in einem geeigneten Apparat eine häufig zu erneuernde Schicht von Kalkmilch. Die Schwierigkeit, dabei die Apparate dicht schliessend zu halten, und besonders die Unbequemlichkeit, so grosse Massen gebrauchter Lauge zu beseitigen, führten bald zu der

Trockenen Kalkreinigung. Während das Gas mehrere flache Schichten zu Pulver gelöschten Aetzkalks durchströmt, wird Kohlensäure und Schwefelwasserstoff festgehalten und Karbonat resp. Sulfhydrat und aus diesem Oxysulfhydrat CaOH . SH gebildet. Letztere Verbindungen geben durch weitere Einwirkung von Kohlensäure ihren Schwefelwasserstoff wieder ab, so dass diese Methode der Reinigung einen sehr grossen Aufwand von Kalk erfordert, um erst alle Kohlensäure und danach auch noch die Schwefelverbindungen fest zu halten. In England, wo gesetzlich in 100 cbm des gereinigten Gases nicht über 50,3 g irgendwie gebundenen Schwefels enthalten sein dürfen, also auch die Bindung des Schwefelkohlenstoffs erforderlich ist, leistet das Mehrfach-Schwefelcalcium, welches aus dem durch Absorption des Schwefelwasserstoffs mit Kalkhydrat erhaltenen Sulfhydrat durch Oxydation an der Luft entsteht, diesen Dienst, indem es sich mit Schwefelkohlenstoff zu Calciumthiokarbonat verbindet. Da man in Deutschland nur den im Schwefelwasserstoff enthaltenen Schwefel zu beseitigen hat, spart man auch gewöhnlich die Kosten einer besonderen Kohlensäurebindung und zieht daher

Die Eisenreinigung vor, welche lange Zeit fast nur mit der Laming'schen Masse (D. **155**. 34) ausgeführt wurde. Zur Herstellung derselben dienen gleiche Theile Eisenvitriol, Calciumoxydhydrat und Sägemehl; der fein gelöschte Kalk wird mit dem Sägemehl gemischt, der Vitriol in wässriger Lösung darauf gegossen und die Masse an der Luft umgeschaufelt, bis sie durch Oxydation des ausgeschiedenen Oxydulhydrats zu Oxydhydrat braun geworden ist. Das erhaltene Gemisch von Calciumsulfat und Eisenoxydhydrat wirkt derart, dass ersteres mit dem Ammoniumkarbonat des Gases sich zu Ammoniumsulfat und Calciumkarbonat umsetzt und das Eisenoxydhydrat in Sulfid übergeht nach der Gleichung:

$$2\,Fe\,(OH)_3 + 3\,SH_2 = Fe_2S_3 + 6\,OH_2.$$

Ausserdem entstehen Eisencyanide mit dem Cyanwasserstoff resp. Cyanammonium des Gases und Sulfocyanide (vergl. Bunte, Beiträge zur Kenntniss der Gasreinigungsmasse. J. Gasbel. **1888**. 542). Wird die so gesättigte Masse dann aus den Apparaten genommen und der Luft ausgesetzt, so „regenerirt" sie sich wieder, indem das Eisensulfid unter Abscheidung freien Schwefels zerfällt und wieder Eisenoxydhydrat entsteht. Diese Zersetzung hatte man ursprünglich nach den Gleichungen erklären zu müssen geglaubt:

$$Fe_2S_3 = 2\,FeS + S$$
$$2\,FeS + 4\,O_2 = 2\,FeSO_4$$
$$2\,FeSO_4 + 2\,CaCO_3 + 2\,H_2O = 2\,Fe\,(OH)_2 = 2\,CaSO_4 + 2\,CO_2$$
$$2\,Fe(OH)_2 + O + H_2O = 2\,Fe\,(OH)_3.$$

Doch ergab sich, dass die bei einer Regeneration abgeschiedene Menge

freien Schwefels dem ganzen Gehalt des Eisensulfids daran ungefähr gleichkommt, der Verlauf der Oxydation also in der Hauptsache einfach der Gleichung

$$Fe_2S_3 + 3O + 3H_2O = 2Fe(OH)_3 + 3S$$

entspricht, so dass die Anwesenheit der Calciumverbindungen für die Schwefelwasserstoffabsorption ohne Bedeutung ist. In Folge dessen verwendet man nunmehr nur noch Eisenoxydhydrat allein haltende Reinigungsmassen. Als Rohmaterial dafür dient der in der Natur vorkommende Raseneisenstein (Rasenerz und Quellenocker), daneben auch die bei der Herstellung von Anilin aus Nitrobenzol mit Eisenfeilspähnen erhaltenen Rückstände und andere künstliche Massen.

E. Schilling fand die Zusammensetzung solcher Massen:

Trockene Masse[1])	Eisenoxyd	Eisenoxydul	Glühverlust (Hydratwasser u. organ. Substz.)	Sand. Thon etc.	Mangan	Kalk	Wasserlösl. Salze	Schwefel	Rest, unbestimmt
Deicke . . .	66,3	—	9,6	2,7	—	—	2,3	19,1	0,0
Lux	51,1	2,1	12,6	13,9		13,6	4,5	—	2,2
Grevenberg . .	30,1	0,4	24,2	32,6	1,6	4,5	2,3	—	4,3
Dauber . . .	63,6	—	28,8	5,2	—	2,3	—	—	0,1
Mattoni . . .	59,8	0,8	25,4	9,5	—	—	2,9	—	1,6
Habermann . .	59,4	—	26,6	13,1	—	0,4	—	—	0,5

Ihrer Herkunft nach sind diese Materialien:

Deicke-Masse, künstlich durch Kochen von gebrauchter schwefelhaltiger Masse mit Eisenspähnen und Wiederbelebung des gebildeten Schwefeleisens hergestellt. Die einfach herstellbare Masse enthält schon von vornherein ca. 20% Schwefel, so dass nur ein geringer Theil des enthaltenen Eisens chemisch wirksam ist, sie wird auch wegen ihrer geringen Aufnahmefähigkeit für Schwefel nur noch wenig angewandt; nach Erfahrungen in München reinigte 1 cbm dieser Masse 3 bis 5000 cbm Gas.

Die sehr beliebte Lux-Masse ist alkalisirtes Eisenoxydhydrat, dadurch erhalten, dass man natürliches, fein gemahlenes Eisenerz (Bauxit) mit kohlensaurem Natron in einem Flammofen frittet und die Schmelze, die das Eisenoxyd, sowie im Erze vorhanden gewesene Thonerde und Kieselsäure in Verbindung mit Natron enthält, mit Wasser behandelt. Dabei wird das Eisen als Oxydhydrat im molekularen Zustande niedergeschlagen, Kieselsäure und Thonerde bleiben in Lösung. Die bis zu ihrem doppelten Volumen mit Sägespähnen zu verdünnende Masse nimmt sehr energisch Schwefelwasserstoff auf; 1 cbm derselben vermag bis zu 10000 cbm Gas zu reinigen.

Zur Herstellung der Masse von Grevenberg (D. R. P. 53889) wird metallisches Eisen- oder Manganpulver unter stark befeuchtetes Moostorfpulver gebracht, so dass die Oxydirung resp. Hydratisirung der Metalltheilchen durch die organischen Stoffe eingeleitet und unterstützt wird.

[1]) Die Massen enthalten beim Bezuge oft bis zu 50% Wasser.

Die Massen von Dauber in Bochum, Mattoni in Franzensbad und Habermann in Gröditz i. S. sind Rasenerze und Quellenocker.

Die grösstmögliche Schwefelabscheidung (Maximalaufnahmevermögen), deren eine Masse unter den günstigsten Verhältnissen fähig ist, wenn sie fein gepulvert und mit reinem Schwefelwasserstoffgas gesättigt wird, bleibt stets noch weit hinter der theoretisch nach dem Eisengehalt sich berechnenden Schwefelabscheidung zurück. So ergab sich nach Versuchen E. Schilling's (J. Gasbel. 1890. 322) für einige Massen:

	Eisenoxyd	Demselben entspricht theoretisch Schwefel	Gefundene Maximalaufnahme an Schwefel
Mattoni . . .	59,8	35,88	18,11
Dauber . . .	63,6	36,34	28,41
Lux	51,1	30,66	14,06
Deicke . . .	66,3	39,78	9,25
Grevenberg .	30,1	18,06	11,20

Vielfach werden auch manganoxydhaltige Massen (Weldonschlamm) zur Reinigung gebraucht.

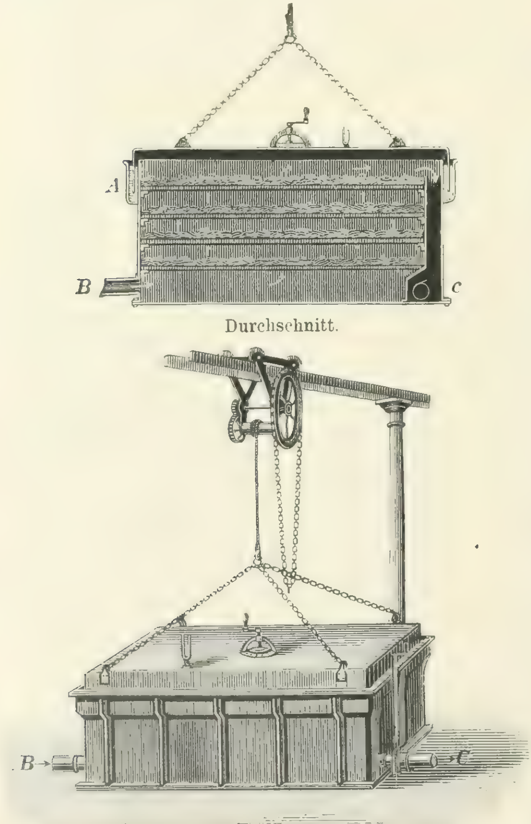


Fig. 160 u. 161. Reinigerkasten.

Zur praktischen Verwendung gelangen diese Massen in den Reinigerkästen, grossen flachen Gefässen, wie sie Fig. 160 in der Ansicht, Fig. 161 im Querschnitt zeigt; dieselben enthalten, gewöhnlich vier, horizontal über einander angeordnete Horden aus hölzernen Latten, die nur auf einer Seite nicht bis an die Aussenwand des Kastens reichen und auf denen die mit Sägespähnen gemischte und etwas befeuchtete Reinigungsmasse in etwa 12 bis 15 cm dicker Schicht ausgebreitet ist. Das bei *B* eintretende Gas durchströmt die Schichten von unten nach oben und tritt bei *C* wieder aus, der an Ketten zu hebende Deckel ist bei *A* durch Wasserverschluss gedichtet. Man lässt das Gas mehrere Reinigerkästen passiren, die durch umstellbare Ventile

beliebig ein- und ausgeschaltet werden können. Sobald das aus dem ersten Kasten tretende Gas Bleipapier färbt, wird derselbe ausser Betrieb gesetzt, entleert und neugefüllt als letzter wieder eingeschaltet, während der bisherige zweite Kasten als erster fungirt u. s. f. Um die letzten Spuren von Theer nicht in die Reinigungsmasse zu lassen, die davon zu klebrig und undurchlässig würde, findet sich gewöhnlich noch ein Vorreiniger angeordnet, der sonst den Reinigerkästen gleicht, aber auf 6 Horden nur feuchte Sägespähne enthält.

Die gesättigte Reinigungsmasse wird zum Zwecke der Regeneration flach ausgebreitet und unter häufigem Umschaufeln der Oxydation ausgesetzt. Die dabei eintretende Erwärmung wird durch zeitweiligen Wasserzusatz in Schranken gehalten, damit nicht das Hydratwasser entweicht. Auf den Berliner Gaswerken dauert die Regeneration der Masse 8 bis 14 Tage und wird 10 Mal wiederholt, so dass dasselbe Quantum 11 Mal im Reinigerkasten in Anwendung kommt. Die dann völlig ausgebrauchte Masse enthält (auf Trockengewicht bezogen) ca. 45 bis 50% Schwefel und 12 bis 14% Ferrocyan (als Berlinerblau berechnet), sowie Ammoniaksalze.

Den Einfluss, den die Durchgangsgeschwindigkeit des Gases durch die Reinigermasse auf die Reinigung ausübt, bestimmte Kunath (J. Gasbel. **1886.** 979). Danach wird von einer (Lux'schen) Masse der Schwefelwasserstoff noch vollständig zurückgehalten, wenn die Geschwindigkeit des Gases 16 mm pro Sekunde nicht übersteigt, während bei gebrauchter, regenerirter Masse der Grenzwerth bei einer Geschwindigkeit von 5 mm liegt. Daraus ergiebt sich die Querschnittsgrösse der für eine bestimmte Produktion erforderlichen Reinigerkästen.

Neuerungen im Reinigungsverfahren sind:

Die Sauerstoffreinigung. Die Absicht, die mit der jedesmaligen Regeneration der Reinigermasse verbundenen Kosten zu sparen, führte darauf, durch Einführung einer gewissen Luftmenge in die Reiniger die sofortige Zerlegung der Sulfide zu versuchen und so der Reinigermasse nur die Rolle eines Sauerstoffüberträgers zur Einleitung der Reaktion:

$$H_2S + O = S + H_2O$$

zuzuweisen. Um den durch den mitgeführten Stickstoff der Luft veranlassten Verlust an Leuchtkraft zu vermeiden, verwandte nach einem ursprünglich von Vernon Harcourt herrührenden Vorschlage (Ch. Z. **1889.** 468) Valon (J. Gasbel. **1888.** 820; **1889.** 1154. D. R. P. 45439) für diesen Zweck reinen Sauerstoff, wie er nach den Verfahren der Brin's Oxygen Co. billig zu erhalten ist. Ein Zusatz von 0,6% Sauerstoff zum Gase (bei einem Gehalt von ca. 1400 g Schwefelwasserstoff in 100 cbm, entsprechend 0,9 Vol.-Proz.) bei der Eisenoxydreinigung entfernte den Schwefelwasserstoff vollständig und erhöhte zugleich die Leuchtkraft um ein geringes. Ebenso günstig wirkte dieser Zusatz nach Versuchen in Ramsgate bei alleiniger Kalkreinigung. Das Verfahren bietet den Vortheil, Reinigungsmaterial, Platz und Arbeitslöhne zu sparen, doch nicht in dem hohen Grade, dass es für deutsche Verhältnisse nutzbringend wäre, bei denen auf völlige Entfernung von Kohlensäure und Schwefelkohlenstoff kein solcher Werth gelegt wird, als in England, wo die dadurch ersparten Unkosten höhere sind.

Das **Ammoniak-Reinigungsverfahren** von **Hills**, sowie von **Claus** (vergl. **Hurt**, J. Gasbel. **1886**. 518; **Joly**, ebenda **1887**. 1033; **Watts**, Soc. ch. J. **1887**. 24), in welchem ohne Anwendung von aussen stammender Reinigungsmassen das Gas durch Behandlung mit dem aus dem eigenen Betriebe stammenden Ammoniak in mehreren Scrubbern von Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Cyanverbindungen und Schwefelkohlenstoff befreit wird; dabei wird das Ammoniak unter Gewinnung der aufgenommenen Verbindungen immer regenerirt. Dieses in Belfast, sowie in Birmingham erprobte Verfahren erfordert eine dauernde chemische Ueberwachung.

Ueber den Verlauf der gesammten Gasreinigung in ihren einzelnen Stadien geben **Leybold's** Zahlen (J. Gasbel. **1890**. 336) Aufschluss:

I. Absorption des Cyans.

Gasprobe	Cyanwasserstoff in 100 cbm enthalten	Cyanwasserstoff aus 100 cbm abgeschieden		
	g	g	%	
Aus der Vorlage . . .	265,9	10.0	3,76	
Nach der Kühlung . .	255,9	4.3	1,62	
„ dem Scrubber .	251,6	119.9	45,09	Reinigung 71.45 %
„ „ 1. Reiniger .	131,7	48.4	18,20	
„ „ 2. „ .	83,3	21,7	8.16	
„ „ 3. „ .	61,6	20.4	7,67	
Im Behältergas . . .	41.2	41.2	15.50	
		265.9	100.00	

II. Absorption des Ammoniaks.

	NH_3 in 100 cbm enthalten	NH_3 aus 100 cbm ausgeschieden	
	g	g	%
In der Vorlage . . .	396.6	70.9	17.88
Nach der Kühlung . .	325.7	321.9	81.16
„ dem Scrubber .	3,8	3.8	0.96
„ der Reinigung .	Spur	—	—
Im Behältergas . . .	Spur	—	—
		396.6	100.00

III. Absorption des Schwefelwasserstoffs.

	Vol.-Proz. H_2S	Vol.-Proz. H_2S abgeschieden	
			%
In der Vorlage . . .	1.38	0.28	20.29
Nach der Kühlung . .	1.10	0.05	3.62
„ dem Scrubber .	1.05	1.05	76.09
„ „ 1. Reiniger .	Spur	—	—
„ „ 2. „ .	0	—	—
		1.38	100.00

Das so gereinigte Gas ist für den Konsum fertig; es passirt den — in seiner Konstruktion den nassen Gasmessern der Konsumenten gleichen — Stationszähler und gelangt von hier zur vorläufigen Aufsammlung in den

Gasbehälter oder Gasometer. Derselbe besteht aus einer, mit dem unteren Rande in ein Wasserbassin tauchenden, aus Eisenblech genieteten, cylindrischen Glocke, innerhalb deren das Zu- und Ableitungsrohr für das Gas über dem Spiegel des Abschlusswassers münden. Die Glocke ist in Führungen auf- und abwärts beweglich, so dass die Grösse des inneren Hohlraumes je nach Bedarf veränderlich ist und die jeweilig vorhandene Gasmenge immer unter annähernd gleichem Drucke gehalten wird. Einen kleineren Gasbehälter einfacher Form zeigt Fig. 162 im Durchschnitt; bei grösseren Behältern wird die

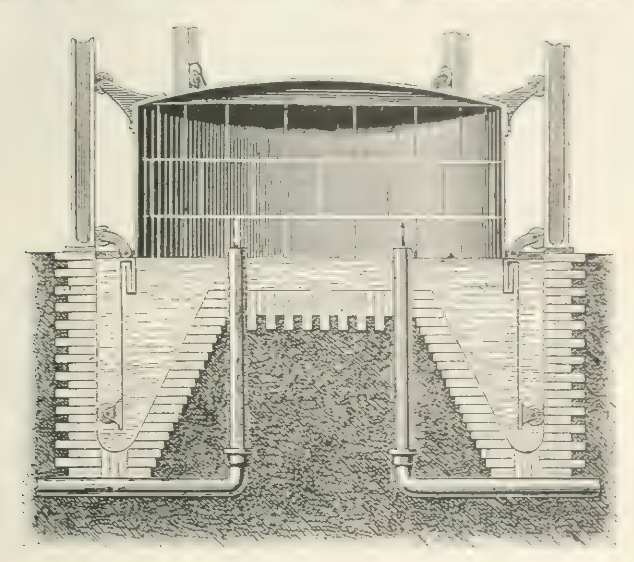


Fig. 162. Einfacher Gasbehälter.

Glocke gewöhnlich in mehrere sich in einander schiebende ringförmige Theile zerlegt (Teleskopgasbehälter). Ein solcher zweitheiliger Gasbehälter ist z. B. der durch Fig. 163 in der Ansicht wiedergegebene der Gasanstalt Charlottenburg I, welcher 10000 cbm fasst. Fig. 164 giebt den Durchschnitt eines anderen, mit dem Eintritte der Gasröhren und von unten zugänglichem Kugelboden des Bassins nach Intze (D. R. P. 65401)[1]. Zum Schutze gegen Witterungseinflüsse werden, besonders in Deutschland, die Gasbehälter vielfach mit Ummauerung und Dach versehen. Bezüglich der Fassungskraft sei erwähnt, dass der grösste umbaute dreitheilige Gasbehälter in Berlin-Schmargendorf von 1892 80000 cbm fasst, während in England und Amerika weit geräumigere Behälter existiren, so

der in Chicago, Gas Light (4theilig) . . . . von 120000 cbm
„ „ Birmingham (3theilig) . . . . „ 177000

[1]) Dass der Durchmesser des Bassins grösser ist, als der des tragenden Mauerwerks, ist eine Eigenthümlichkeit dieses besonderen Falles und nicht von prinzipieller Bedeutung.

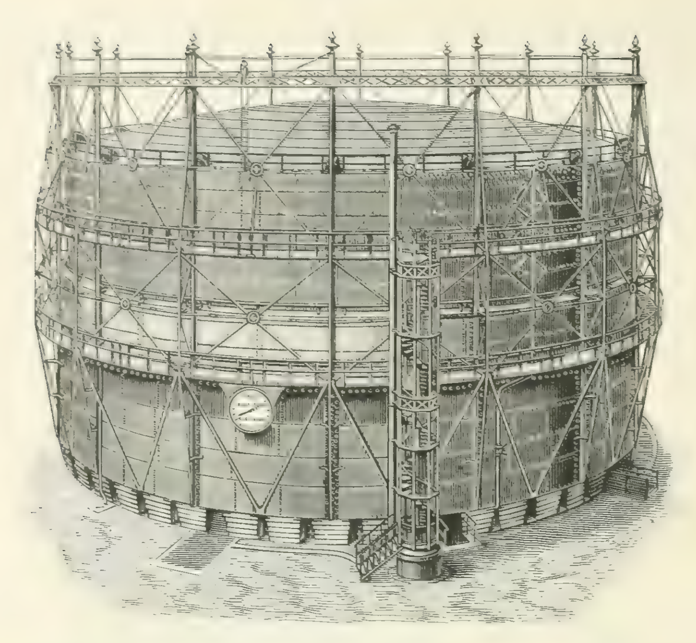


Fig. 163. Teleskopgasbehälter.

der in London, Kensal Green Station (3theilig) von 223 000 cbm
" " " East Greenwich 1888 (3theilig) " 230 000
" " " " " 1892 (6theilig) " 345 000

(vergl. Pfeiffer, J. Gasbel. **1894.** 569; Niemann, ebenda **1894.** 533. 555).

Das aus dem Behälter tretende Gas steht unter einem Drucke, welcher dem Uebergewicht der Behälterglocke entspricht. Da dieses

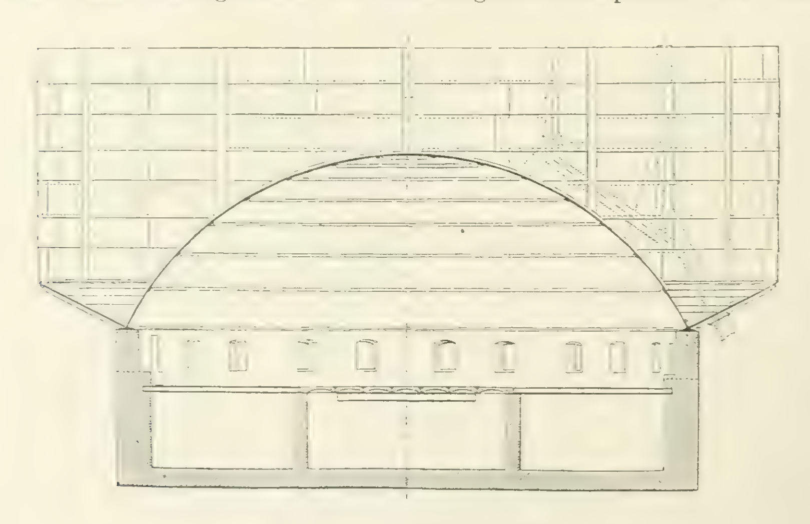
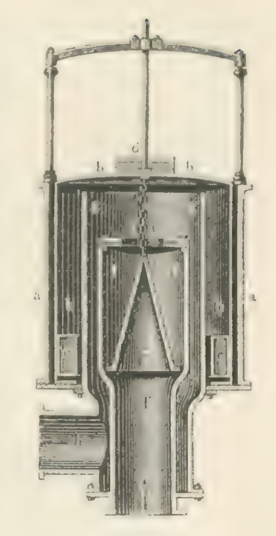


Fig. 164. Gasbehälter nach Intze.

aber in Folge von Reibung in den Führungen, Winddruck etc. gewissen Schwankungen unterworfen ist, der Druck auch je nach der Höhe des augenblicklichen Bedarfes willkürlicher Aenderung fähig sein muss, wird vor dem Eintritte des Gases in das Rohrnetz noch ein Stadtdruckregler eingeschaltet, der den Druck auf der eingestellten Höhe selbstthätig festhält. Fig. 165 stellt die von Clegg herrührende und noch viel gebräuchliche Form eines solchen Apparates dar. Bei demselben wird die Menge des aus dem Eintrittsrohre *f* nach *g* und dem Austrittsrohre *h* gelangenden Gases durch die Stellung des Kegels *e* bestimmt, welcher an der mit Wasserverschluss im Behälter *a* sich bewegenden Glocke *b* aufgehängt ist. Durch Gewichte *d* wird der gewünschte Druck für das austretende Gas geregelt; verstärkt sich der Gasdruck in *f*, so wird Glocke *b* und zugleich der Kegel *e* gehoben, der die Gasdurchtrittsöffnung *i* theilweise versperrt; fällt der in *f* herrschende Druck, so öffnet sich die Oeffnung *i* dadurch, dass die Glocke *b* und mit ihr der Kegel *e* sich senkt, weiter und der Zutritt des Gases wird verstärkt. Andere Regulatoren für den gleichen Zweck sind von Elster (D. R. P. 46060), Ledig (D. R. P. 41677), Gareis (D. R. P. 38155) u. A. konstruirt worden.


Fig. 165.
Clegg's Stadtdruckregler.

Zur Messung des Gases an den Verbrauchsorten dienen die Gasmesser (Gaszähler, Gasuhren) [vergl. Homann, Die aichfähigen Gasmesserkonstruktionen. J. Gasbel. 1893. 645. 670. 695. 719], die entweder als nasse oder als trockne ausgeführt sind. Die ersteren, denen auch die Stationszähler gleichen, arbeiten noch heute nach dem gleichen Prinzip, das ihnen 1816 von Clegg zu Grunde gelegt wurde: eine durch Flügel in mehrere Kammern getheilte Trommel wird innerhalb eines halb mit Wasser gefüllten Gefässes durch den Druck des durchströmenden Gases um ihre horizontale Achse gedreht und zeigt durch Uebertragung ihrer Umdrehungen auf ein Zählwerk auf diesem das Volumen des passirten Gases an. Fig. 166 bis 169 machen die gebräuchliche Form anschaulich. In der Hauptkammer *A* befindet sich die um Achse *D* drehbare sogen. Crosley'sche Trommel *B*, wie sie Fig. 169 ohne die Mantelfläche und die einseitig aufsitzende gewölbte Kreisfläche zeigt. Dieselbe stellt einen um eine horizontale Achse drehbaren Cylinder dar, der durch vier gegen die Achse geneigt liegende ebene Schaufeln *c* in vier gleich grosse Kammern getheilt wird. Die geneigten Schaufeln sind vorne und hinten flügelartig fortgesetzt und diese Fortsätze, die sogen. Deckschaufeln, bilden die Grundfläche des Trommelcylinders. Sie liegen jedoch nicht dicht auf einander, sondern lassen für die Ein- und Ausströmung des Gases schlitzförmige Oeffnungen zwischen sich. Schaufeln und Deckschaufeln sind an dem umschliessenden Cylindermantel festgelöthet, der an der vorderen Seite, wo das Gas einströmt, in einer gewölbten Kreisfläche

seinen Abschluss findet, wodurch vor dem messenden Theile der Trommel noch ein zur Gaszuführung dienender Vorhof gebildet wird. Die gewölbte Kreisfläche hat in der Mitte einen stets unter dem Wasserspiegel befindlichen Ausschnitt, durch den die Achse *D* und der gekrümmte Arm des Gaszuleitungsrohrs *J* frei eintritt. Dieses Rohr, welches mit seinem geraden Schenkel in der Vorkammer *E* steht, führt das Gas in die Trommel. Das durch *H* eintretende Gas gelangt zunächst in einen kleinen Vorraum und von da durch das von dem Schwimmer *F* getragene Schalenventil *G* nach *E*, tritt dann durch *J* in den von der gewölbten Kreisfläche umschlossenen kugelsegmentartigen Vorraum der Trommel und von hier aus durch die ge-

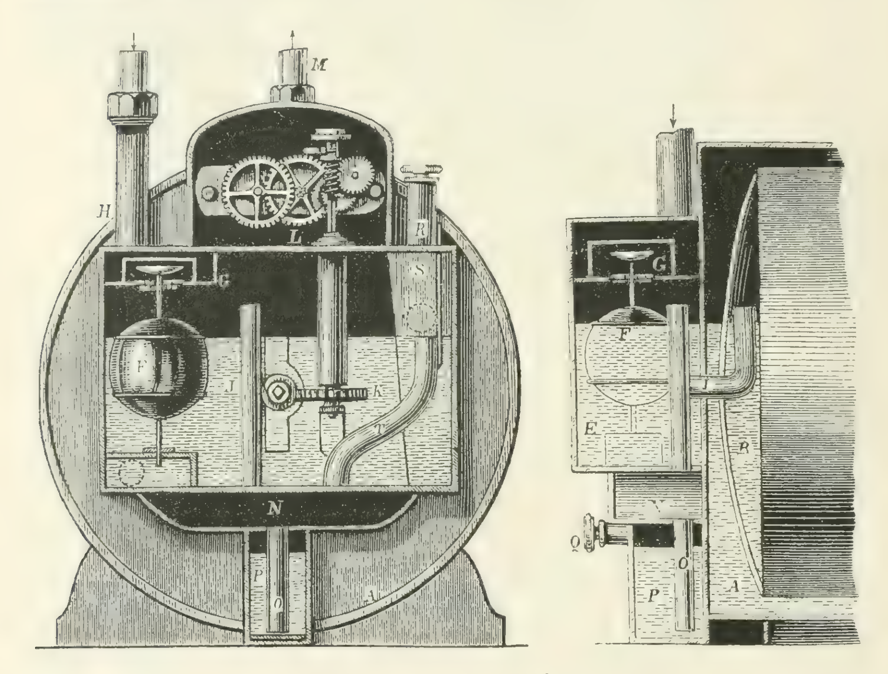


Fig. 166 u. 167. Gaszähler.

rade über Wasser befindlichen schlitzförmigen Oeffnungen in die entsprechende Kammer von *B*. Durch den Druck des Gases auf den schräg stehenden Flügel dreht sich die Trommel. Während nun der eine Eintrittsschlitz unter Wasser sinkt, hebt sich der entsprechende Austrittsschlitz der gleichen Kammer und lässt das Gas in den äusseren Raum *A* treten, während sich die zweite Kammer der Trommel mit Gas füllt. Das gemessene Gas gelangt durch Rohr *M* zum Austritt. Das in die Vorkammer ragende Ende von *D* trägt eine Schnecke, welche in das Zahnrad *K* eingreift, dessen vertikale Achse das in besonderem Raume befindliche Zählwerk *L* in Bewegung setzt. Bei zu niedrigem Wasserstande, wo mehr Gas, als das Zählwerk angiebt, durchtreten würde, sinkt der Schwimmer *F* so weit, dass das Ventil *G* auf seinen Sitz fällt und kein Gas mehr in den Zähler tritt; bei zu hohem Stande fliesst das Wasser durch Rohr *T*, dessen oberen Rand

gerade dem normalen Niveau entspricht, in den Raum *N* und durch das syphonartige Rohr *O* nach *P*, von wo es durch Schraube *Q* abgelassen werden kann. Nachgefüllt wird das Wasser durch *R*, von wo es zunächst in den besonderen Behälter *S* fliesst, der mit der Hauptkammer *A* in Verbindung steht; wird beim Nachfüllen nicht durch Oeffnen von *Q* der Ueberschuss abgelassen, so füllt sich schliesslich auch der krumme Arm von *J*, welcher ebenfalls mit *N* in Verbindung steht, und der Durchtritt des Gases ist aufgehoben.

Die trockenen Gasmesser von Croll, Haas, Kromschröder u. A. beruhen darauf, dass von zwei mit beweglicher Wand (Membran) versehenen Kammern (Lederbalg) abwechselnd die eine und die andere durch den Druck des eintretenden Gases bis zu einem Maximum ausgedehnt und dann nach Verstellung eines Schiebers vom Gaszuflusse abgesperrt, dagegen mit dem Ausflussrohre verbunden wird, so dass das Gas austritt und die Kammer sich wieder verkleinert. Durch

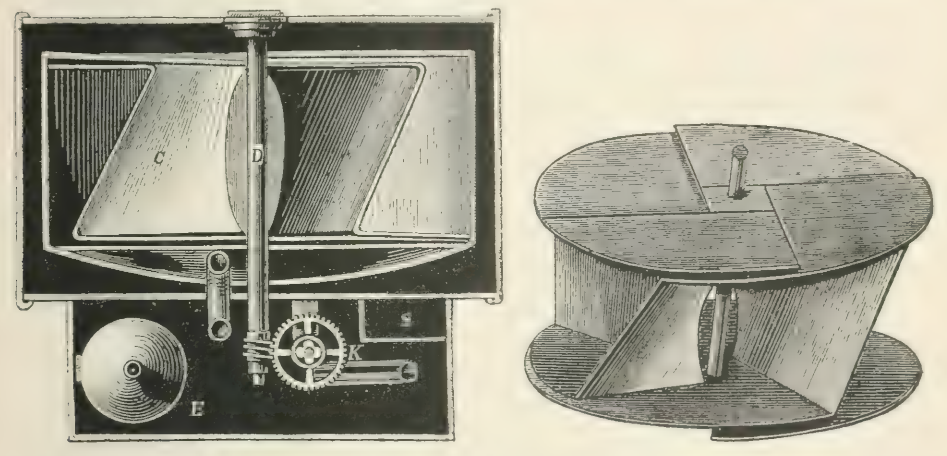


Fig. 168 u. 169. Gaszähler.

Uebertragung der Bewegungen auf ein Zählwerk wird auch hier die Menge des durchgegangenen Gases registrirt.

Der Vortheil der trockenen Gasmesser gegenüber den nassen beruht hauptsächlich in der Unabhängigkeit von dem Stande der Wasserfüllung und der Nothwendigkeit, dieselbe periodisch zu ergänzen; andererseits kann auch die Abnahme der Elasticität der Membranen, im Extrem die Möglichkeit, dass dieselben brüchig und undicht werden, zu Fehlern in der Messung des durchgetretenen Gasquantums Veranlassung geben.

Karburirung (vergl. Salomons, Neuere Methoden zur Aufbesserung des Leuchtgases. J. Gasbel. **1892**. 5. — V. B. Lewes, Anreichern von Steinkohlengas durch andere Karburirmittel als Cannelkohle. J. Gasbel. **1891**. 666. — Derselbe, Die Verwendung von Oelen zur Gaskarburation. Gaslight. 59. 901. — J. Mackay, Aufbesserung von Kohlengas durch Paraffinöl. Gas-World **17**. 153. — H. Bunte, Ueber Karburation des Leuchtgases. J. Gasbel. **1893**. 442; **1894**. 81. — H. Ries, Ueber Karburation des Leuchtgases mit Benzol. J. Gasbel.

1894. 1. — E. Schilling, Zur Karburationsfrage, ebenda **1894.** 549. — W. Foulis, Ueber den Ersatz von Cannelkohlen durch Oel. Gaslight. **1891. 57.** 953. — J. Bueb, Fortschrittte in der Gastechnik. Ch. Z. **1895.** 670). Die Anwendung von Aufbesserungsmitteln für das zu Leuchtzwecken fabrizirte Steinkohlengas wird erforderlich, wo entweder die angewandte Kohlensorte an sich ein Produkt von geringer Leuchtkraft ergiebt oder wo in Zeiten vorübergehend gesteigerten Bedarfs die vorhandenen Einrichtungen zur Erzielung des erforderlichen Gasquantums so stark belastet sind, dass man gezwungen ist, aus den Kohlen auch den letzten, leuchtschwachen Gasrest abzutreiben und dadurch ein Produkt von geringerer Qualität zu erzeugen. Die meistens übliche Beimischung besonders lichtstarkes Gas liefernder Zusatzkohlen wurde schon S. 234 erwähnt; seit die als solche beliebteste Cannelkohle angefangen hat, seltener und theurer zu werden, hat man mannigfache andere Wege einzuschlagen begonnen.

Die wichtigsten dieser Methoden sind: die Anwendung flüchtiger, flüssiger Kohlenwasserstoffe, die Karburirung mit Theerdämpfen, der Zusatz von leuchtkräftigen Gasen zum Steinkohlengas, und zwar von Oelgas, karburirtem Wassergas, karburirtem Sauerstoff („Oxyölgas").

Als flüchtige, flüssige Kohlenwasserstoffe finden hauptsächlich die leichten Destillate des Erdöls — Petroläther vom spez. Gew. 0,6 bis 0,7 und Siedepunkt 55 bis 60° C., Petrolnaphta vom spez. Gew. 0,7 und Siedepunkt etwas über 100° C., — sowie des Steinkohlentheers — Benzol vom spez. Gew. 0,88 und Siedepunkt 80° C. — Verwendung. Der besonders in England vielfach verwandte Apparat von Maxim-Clark (D. R. P. 49020, 50987. Gaslight. **1890.** 242. 1041; **1891.** 1180) wird vor dem Gasbehälter in der Art angebracht, dass ein Theil des zum Behälter ziehenden Hauptgasstromes den Karburator passirt, sich mit den darin enthaltenen leichten Kohlenwasserstoffen sättigt und dann wieder mit dem übrigen Gase vereinigt. Die Flüssigkeit im Apparat wird durch Dampfumhüllung in einer stets gleich hoch gefüllt gehaltenen kleinen Eisenretorte verdampft und automatisch dem Gase in gleichbleibendem Verhältniss beigemischt. In dem Apparate der Berlin-Anhalt. Maschinenbau-A.-G. (D. R. P. 83585) befinden sich geneigte Wände aus Wellblech oder andere wellige Wände, deren Gestaltung der Karburirflüssigkeit einen Zickzacklauf vorschreibt. Dadurch wird die, der Strömung der Gase entgegenrieselnde Flüssigkeit bei möglichst langsamer Vorwärtsbewegung zur möglichsten Vertheilung gebracht; unter den Flächen angebrachte Dampfheizkörper bewirken die Verdunstung der Anreicherungsflüssigkeit.

Das konstante Mischungsverhältniss, sowie die Unmöglichkeit einer Kondensation durch Uebersättigung sind wesentliche Vortheile des Verfahrens, welches seit der Verbilligung des Benzols durch die Gewinnung der Nebenprodukte bei der Cokesdarstellung die Benutzung von Zusatzkohlen zu verdrängen begonnen hat.

Die Karburirung mit Theerdämpfen ist vielfach versucht worden und hat besonders in der Form des Dinsmore-Prozesses (D. R. P. 52718) viel von sich reden gemacht. Bei diesem wird das gewöhnliche Kohlengas gleich beim Austritt aus der Retorte in eine zweite Retorte, den Duct, geleitet, wo durch Ueberhitzung der mitgeführten Theerdämpfe eine grössere Menge leuchtender Kohlenwasser-

stoffe gebildet werden soll. Doch wird der Erfolg dieser Methode vielfach bestritten (vergl. Krämer, J. Gasbel. 1891. 225).

Bei der Karburirung des Oxyölgases und des karburirten Wassergases wird entweder in einem vorgerückten Stadium der Destillation das zu verwendende Oel in die Retorte auf die glühenden Kohlen gespritzt und so das Zusatzmittel am gleichen Orte erzeugt, wie das zu verbessernde Gas, oder man stellt jenes in besonderen Apparaten für sich dar und mischt es in der Vorlage oder bald danach dem Gase bei.

Karburirtes Wasserstoffgas als Aufbesserungsmittel für Steinkohlengas hat Lewes vorgeschlagen.

Eigenschaften. Das aus der Fabrik fertig dem Konsum zugeführte Steinkohlengas zeigt ein spez. Gew. von etwa 0.4 und den bekannten durchdringenden Geruch. Der letztere ist in der Hauptsache der Anwesenheit geringer Mengen nicht näher festgestellter, zum Theil schwefel- oder stickstoffhaltiger organischer Verbindungen zuzuschreiben; derselbe verliert sich, wenn das Gas dickere Schichten des Erdbodens durchströmt, eine Thatsache, die im Hinblick auf die Giftigkeit, welche das Gas seinem theilweise sehr hohen Kohlenoxydgehalt verdankt, von grosser hygienischer Bedeutung ist.

Die Zusammensetzung aus verschiedenen Kohlensorten erhaltener Gase zeigt folgende Tabelle nach Schaar:

Gas aus	Schwere Kohlenwasserstoffe	Grubengas	Wasserstoff	Kohlenoxyd	Kohlensäure	Stickstoff	Sauerstoff
Boghead	24,50	58,38	10,54	6,58	—	—	—
Cannelkohlen . . .	16,31	42,01	26,84	14,18	0,66	—	—
	13,06	51,20	25,82	7,85	0,13	1,94	—
Engl. Kohlen . . .	3,87	32,87	50,05	12,89	0,32	Spur	—
	3,05	41,50	47,60	7,32	0,53	Spur	—
Saarkohlen	7,27	38,40	44,00	5,37	0,37	4,23	—
Westph. Kohlen . .	4,75	43,12	39,80	4,66	3,02	4,65	—
Zwickauer „ . .	4,91	36,45	51,29	4.45	1,08	1,41	0,41
dito m. Plattenk.	10,75	40,60	38,75	7,67	0,66	1,50	—
Westphäl. „ „	4,38	35,06	51,10	5,73	—	2,91	0,63

Für die Zusammensetzung des in einzelnen Städten dem Konsum übergebenen Produkts sind die Analysen auf S. 274 bekannt geworden.

Ueber die Leuchtkraft und den Heizwerth von Steinkohlengas und die Prüfung derselben vergl. die betreffenden Angaben in den Abschnitten „Beleuchtung“ und „Heizung“.

Verwendung. Der bei weitem überwiegende Theil des dargestellten Steinkohlengases wird heute noch zur Beleuchtung verwandt, daneben aber nimmt der Verbrauch zum Kochen und Heizen, sowie zum Betriebe von Motoren und für andere technische Zwecke in stets steigendem Maasse zu.

Nebenprodukte. Hier kommen besonders Cokes, Theer, Gaswasser und ausgebrauchte Reinigungsmasse in Betracht.

Die Gascokes stehen in Zusammensetzung und Verwendbarkeit den Erzeugnissen der Cokesöfen nahe; als ein leichteres Brennmaterial sind sie jedoch für den Hausbrand geeigneter, als für technische Heizzwecke. Als ein besonderes Produkt ist der Retortengraphit zu erwähnen, der in Folge theilweiser Zersetzung der Kohlenwasserstoffe des Gases an den glühenden Retortenwänden sich auf diesen als feste und dichte Schicht absetzt und von Zeit zu Zeit entfernt werden muss. Dieses sehr feste, kohlenstoffreiche Material dient zur Herstellung galvanischer Elemente, für Kohlenelektroden, Kohlentiegel u. dergl.

Ueber den Theer vgl. den darüber besonders handelnden Abschnitt dieses Bandes.

Analysen städtischer Leuchtgase.

Gas von	Wasserstoff	Methan	Aethylen	Propylen	Benzol	Kohlenoxyd	Kohl.-säure	Sauerstoff	Stickstoff	Spez. Gew.	Leuchtkraft	Untersucht von
Heidelberg	46,20	34,02	2,55	1,21	1,33	8,88	3,01	0,65	2,15	—	—	Bunsen[1])
Königsberg	52,75	35,28	2,01	0,72	0,66	4,00	1,40	—	3,18	—	—	Blochmann[2])
Hannover	46,27	37,55	2,11	0,37	0,69	11,19	0,81	Spur	1,02	—	—	F. Fischer[3])
"	47,60	38,75	2,48	0,64	0,59	7,42	0,48	0,02	2,02	—	—	"
				Schwere Kohlenwasserstoffe								
Saarkohle, Dechen	49,4	32,4		4,5		8,6	2,3	—	2,8	0,459	—	Leybold[4])
Westphälische Kohle, Zeche Hugo	51,0	34,0		3,3		7,2	2,1	—	2,4	0,428	—	"
Westphälische Kohle, Zeche Hugo	51,4	31,5		4,9		8,0	2,1	—	2,1	0,437	—	"
Cannelgas:												
Schottische, Tyne Boghead	37,5	42,6		10,9		4,0	3,0	—	2,0	0,528	—	"
" " "	38,2	40,7		11,3		4,5	4,5	—	0,8	0,548	—	"
Amerikanische, Bathville	25,2	45,0		22,2		4,7	1,8	—	1,1	0,647	—	"
Leuchtgase aus verschiedenen deutschen Städten	49,1	33,9		4,7		8,7	2,1	—	1,5	0,476[5])	—	"
Leuchtgase aus verschiedenen deutschen Städten	49,0	34,2		5,9		7,3	1,8	—	1,8	0,425	22,5[6])	"
Frankfurter Mischgas	34,8	44,2		12,8		4,9	2,0	0,7	0,9	0,507	10,5[7])	"
Boston, U. S. A.	48,13	35,85		6,92		6,89	0,43	—	1,78	—	18,5[8])	Hinman[9])
London	49,54	36,64		5,78		4,06	0,03	0,24	3,71	—	—	V. B. Lewes[10])

[1]) Gasometr. Methoden, S. 137. — [2]) A. **207**. 167. — [3]) J. **1882**. 1142; **1883**. 1270. — [4]) J. Gasbel. **1890**. 305. — [5]) Berechnet. — [6]) Engl. Kerze von 45 mm Flammenhöhe. — [7]) Engl. Kerze von 48 mm Flammenhöhe bei 50 l stündlichem Konsum. — [8]) Kerzen. — [9]) Commonwealth of Massachusetts Nr. 73. Jan. **1890**. — [10]) J. Gasbel. **1888**. 1072.

Das Gaswasser bildet ein vielbegehrtes Ausgangsmaterial für die Ammoniakfabrikation, vergl. den betr. Abschnitt. Die Mannigfaltigkeit der darin enthaltenen Verbindungen ergiebt sich aus den bei der Untersuchung eines solchen Produktes von Kay und Appleyard (Soc. 1888. J. Gasbel. 1888. 548) erhaltenen Zahlen. 1 cbm Gaswasser enthielt in Gramm:

	Kay	Appleyard
Gesammt-Ammoniak	2,91	2,98
Flüchtiges Ammoniak	2,72	2,64
Ammonium-Sulfocyanid . .	0,17	0,16
Ammonium-Karbonat	5,74	5,722
darin Kohlensäure . . .	3,22	3,21
Gesammt-Schwefel	0,638	0,636
Ammonium-Hydrosulfid . . .	0,936	0,901
darin Schwefel.	0,585	0,563
Ammonium-Sulfit	0,156	0,152
darin Schwefel	0,043	0,043
Ammonium-Chlorid	1,05	1,03
Ammonium-Sulfat	0,0132	0,0133
darin Schwefel	0,0032	0,0032
Ammonium-Thiosulfat	Spur	Spur
Ammonium-Ferrocyanid . . .	0,947	0,989

Die ausgebrauchten Reinigungsmassen enthalten genug Schwefel, um eine Gewinnung desselben, meistens durch Rösten, lohnend zu machen; so weit sie von der Eisenreinigung herrühren, bilden sie auch eine sehr beachtenswerthe Quelle von Ferrocyanverbindungen für die Blutlaugensalzfabrikation, daneben enthalten sie Ammoniak, gewöhnlich als Rhodanat. Den Gehalt an diesen Verbindungen bestimmte Leybold (J, Gasbel. 1890. 340):

	1 Alte [1]) Lux-Masse	2 Dauber-Masse	3 Dauber-Masse [2])	4 Schröder u. Stadelmann	5 Mattoni-Masse	6 Gutes Rasenerz [3])
Wasser	26,52	24,72	29,84	16,48	26,36	26,00
Schwefel . . .	29,95	27,82	29,58	28,48	28,26	25,04
Berliner-Blau . .	2,27	2,70	4,86	4,26	5,40	10,32
Rhodanammonium	3,78 [4])	8,06	7,19	6,58	2,41	2,24
Ammoniak . . .	1,66	2,82	1,01	2,84	0,41	0,38

Einen Einblick in die Betriebsverhältnisse der Gaswerke einiger grösseren Städte Europas geben die Zahlen auf Seite 276, 277 (nach der im Auftrage des Deutschen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern von C. Kohn herausgegebenen „Statistischen Zusammenstellung der Betriebsresultate von 184 Gasanstaltsverwaltungen für das Jahr 1891 bezw. 1891/92).

Untersuchung. Indem bezüglich der Bestimmung aller einzelnen Bestandtheile gasförmiger Brennstoffe auf die weiter unten erfolgende eingehendere Besprechung der dafür üblichen Verfahren verwiesen werde, seien hier nur die speziellen Prüfungsmethoden auf Verunreinigungen des zur Beleuchtung dienenden Steinkohlengases angeführt.

Schwefel ist meist nur als Schwefelkohlenstoff und in Form ungenau bekannter Kohlenstoffverbindungen enthalten, während Schwefelwasserstoff ganz oder bis auf minimale Spuren durch die Reinigung entfernt sein soll. Der letztere

---

[1]) Sehr kleine Reinigerkästen, daher sehr grosse Geschwindigkeit.

[2]) Im Kasten regenerirt.

[3]) Masse 6 stammt aus einem grossen Betrieb mit gewaltig ausgedehnter Waschung und Reinigung des Gases, wobei eine Masse sehr lange im Kasten liegen bleiben kann. Dieser Umstand wirkt, nach Leybold's Versuchen, sehr günstig auf die Aufnahme von Cyanverbindungen.

[4]) Rhodan stets als Rhodanammonium berechnet.

Betriebsverhältnisse der Gaswerke

Ort	Beginn des Betriebsjahres	Einwohnerzahl der Stadt bezw. des Beleuchtungsgebiets	Vergasungsmaterial: Kohlen kg	Vergasungsmaterial: Zusatzmaterial kg	Jährliches Produktions-Quantum cbm
Berlin (4 städt. Gasanstalt.) [1]	1/4 91	1 624 313	236 273 000 Oberschles. Grube Königin Luise 124 063 000 Waldenbg., Glückhilfgrube 919 000 Diverse	—	103 400 000
Hamburg . . .	1/4 91	578 868	116 890 350 England	17 151 350 Schottl. und England 4 025 800 Böhmen	41 482 800
München . . .	1/7 91	349 000	23 690 750 Saarbrücken: Heinitz und Maybach 1 736 200 Karwin, öster. Schles. 15 949 400 Sulkov und Thurn u. Taxis (Böhmen)	4 007 800 Plattenk. Ziegelerschacht, Böhmen 3 212 350 Braunk., Falkenau, Böhmen	15 146 270
Breslau . . .	1/4 91	343 359	17 847 800 Verein. Glückhilf, Schlesien 8 306 250 Königin Luise, Schlesien 5 485 050 Deutschland, Schlesien 2 236 750 Paulus, Schlesien 11 020 050 Florentine, Schlesien	—	14 013 400
Kopenhagen (2 städt. Gasw.) .	1/1 91	322 000	79 096 372 Newcastle, Engl.	2 814 879 schottische Cannel 114 920 australische Boghead	23 179 151
Dresden . . .	1/1 91	276 533	18 839 100 Plauenscher Grund 28 459 500 Zwickauer Kohlenr. 20 769 510 Oberschl. Kohlenr.	6 993 100 Falkenau i. Böhmen	22 485 460
Stockholm . .	1/1 91	248 051	38 848 500 Newcastle	4 188 800 Schottland 155 400 Australien	12 359 420
Köln[2]	1/4 91	232 000	81 718 285 Ruhrkohlen	—	24 284 692
Lodz (Russl.) .	1/4 91	200 000	8 471 820 Königin Luise, Oberschlesien	—	2 498 830
Riga	1/7 91	185 000	10 739 120 Newcastle-Sunderland, England	30 480 Lingerwood Cannel, Schottl.	3 252 410
Königsberg i. Pr.	1/4 91	161 520	16 853 000 Nettlesworth, Primrose aus Newcastle, Engl.	—	5 005 825
Strassburg i. Els.	1/7 91	117 877	21 166 800 Saarbrücken	—	6 208 720
Mannheim . .	1/7 91	80 000	20 286 030 Saarkohlen, Heinitz und Altenwald	8100 englische Tyne-Boghead	5 965 630
Basel	1/1 91	74 500	14 356 200 Saark.: Altenwald, Duttweiler, Sulzbach 1 340 000 Belgien 560 000 Ruhrkohlen (Wilhelmine-Viktoria) 300 000 England	516 000 Tyne, Lesmahago, Derby-Engl. 106 550 Autun-Frkr. 7450 Australien	5 226 030
Würzburg . .	1/1 91	61 000	6 066 450 Heinitz, Saarkohlen	486 350 Plattenkohl. Böhmen	1 966 380
Pressburg . .	1/1 91	55 500	3 801 375 Ostrau, Mähren	118 000 Grünlas, Böh.	1 215 265

[1]) Daneben besteht in Berlin noch die Imperial Continental Gas-Association mit einer jährlichen Produktion von ca. 30 000 000 cbm und die Neue Gas-Aktien-Gesellschaft, die im Betriebsjahre 8 278 918 cbm lieferte.

[2]) Am 1. Oktober 1891 wurden die Gasanstalten in Nippes und Bayenthal übernommen, im Dez. 1891 resp. Febr. 1892 ausser Betrieb gesetzt.

einiger grösserer Städte Europas.

Durchschnittl. Gasproduktion pr. 100 kg Vergasungsmaterial	Grösste Retortenzahl in gleichzeitigem Betriebe	Gasabgabe: Vertheilung derselben: Oeffentliche Beleuchtung	Privat-Verbrauch	Verbrauch von Staat, Stadt etc.	Selbstverbrauch	Verlust	Davon Verbrauch: zum Kochen und Heizen	für Gaskraftmaschinen u. techn. Zwecke	Nebenprodukte: Cokes prod. auf 100 kg Cokes gebend. Material	Theer prod. auf 100 kg Vergas.-Mater.	Ammoniakwasser prod. auf 100 kg Vergasungsmaterial	zur Retorten feuerg. verw.: Cokes auf 100 cbm Gas produkt.	Theer im Ganzen	Strassenbeleuchtung: Anzahl der Flammen am Schlusse des Betriebsjahres	Bei der öffentlichen Beleucht. vorhand. Intensivbrenner
cbm		%	%	%	%	%	%	%	kg	kg	kg	kg	kg		
28,62	1845	13,64	80,28	—	0,84	5,24	6,62		66,76	5,00	9,77	43,26	—	18 317	3775[6])
30,05	987	17,51	75,80	—	6,69	—	—	2,60	61,60	5,35	10,19	69,19	—	23 124	454
31,17	270	21,83	76,20	—	1,00	9,97	0,85	8,14	57,82	6,87	11,23	37,92	—	5 930	156
31,19	662	20,14	64,55	3,73	2,08	9,50	—	4,93	67,37	5,25	16,81	51,50	—	5 101	301
28,26	615	8,01	83,22	—	1,00	7,77	24,97[3])	3,66[4])	68,04	4,69	—	50,29	789 830	4 316	98
29,96	391	17,26	74,80	2,57	0,43	4,94	9,96		50,30	6,06	ca. 10,00	41,93	—	6 892	1896
28,61	362	20,71	75,18	—	1,33	2,78	11,39	2,29	75,00	5,58	—	83,01	—	5 780	75
29,72	424	23,54	61,99	5,89	1,76	6,82	5,12		69,34	4,09	—	57,88	—	5 892	46
29,50	54	16,02	79,60	0,37	0,81	3,20	0,82[5])	5,08[5])	63,73	5,63	—	65,43	—	797	—
30,26	94	21,10	66,65	—	2,49	9,76	—	7,17	63,00	4,95	—	61,07		1 278	—
29,70	118	26,59	62,93	—	2,09	8,39	1,58	3,05	73,09	4,79	10,22	63,17	204 600	1 647	66
29,33	139	15,09	66,42	6,37	1,10	10,02	1,14	6,76	71,00	6,47	9,83	58,11	Kohlen 12 900	2 152	51
29,40	117	15,89	76,77	—	2,21	5,13	7,17		64,00	6,44	—	52,56	—	1 755	50
30,41	111	15,54	58,81	19,07	1,57	5,07	7,31	10,48	65,90	5,80	—	55,35	—	1 823	211
30,01	46	17,30	58,81	13,53	2,33	8,03	1,66	4,44	64,19	6,13	—	52,41	—	822	—
31,01	30	19,71	55,58	14,57	1,96	8,18	2,73		67,48	5,78	5,78	71,70	—	531	1

[3]) Und zu technischen Zwecken.
[4]) Gaskraftmaschine allein.
[5]) Soweit durch besondere Gasmesser festgestellt.
[6]) Mit 400 bis 1600 l.

wird am besten gewichtsanalytisch durch ammoniakalische Silberlösung bestimmt. Zum qualitativen sowie quantitativen Nachweis des Schwefelkohlenstoffs dient die von A. W. Hofmann (B. 13. 1732) angegebene Methode, das Gas durch ätherische Triäthylphosphinlösung zu leiten, welche durch Schwefelkohlenstoff rosenroth gefärbt wird und Krystalle der Verbindung $[C_2H_5]_3P \,.\, CS_2$ abscheidet. Zum qualitativen Nachweise von Schwefelverbindungen, die nicht Schwefelwasserstoff sind, im Leuchtgase benutzt Ilosvay de Ilosva (Bl. [3.] 4. 714) die Beobachtung, dass bei unvollständiger Verbrennung des Gases in der zurückgeschlagenen Flamme eines Bunsenbrenners der an Kohlenstoff und Wasserstoff gebundene Schwefel in Schwefelwasserstoff übergeführt wird und innerhalb einer Minute durch Bleipapier nachweisbar ist.

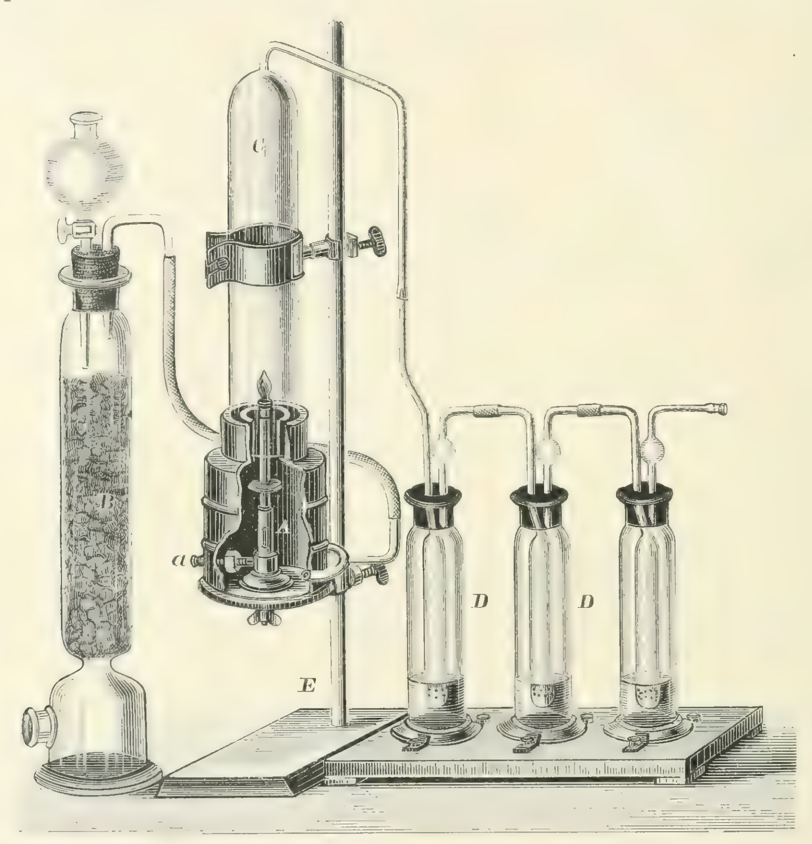


Fig. 170. Apparat zur Bestimmung des Gesammtschwefels im Leuchtgase nach Drehschmidt.

Von wesentlicher Bedeutung ist besonders die Kenntniss des Gehalts an Gesammtschwefel, zu dessen Bestimmung jetzt meistens das Verfahren von Drehschmidt (Ch. Z. 1887. 1382) eingeschlagen wird:

Das zu untersuchende Leuchtgas wird in einem mit Mikrometerhahn versehenen Experimentirgasmesser gemessen und durch ein Glasrohr nach dem im Gehäuse *A* (Fig. 170) befindlichen Bunsenbrenner geleitet. Dieser trägt oben, um ein Zurückschlagen der Flamme zu verhüten, eine Kappe aus Drahtnetz und hat behufs Regulirung seiner Luftzuführungsöffnungen eine verschiebbare Brennerhülse, welche so gestellt wird, dass die Flamme eben entleuchtet ist. Das Gaszuführungsrohr *a* des Brenners geht durch die Wand des cylindrischen Blechgehäuses, ist darin festgelöthet und mit dem vom Gasmesser kommenden Glasrohre durch ein kurzes Stück Gummischlauch verbunden, damit noch eine gewisse Beweglichkeit des Apparates vorhanden ist. Das Gehäuse *A* besteht aus zwei in einander passen-

den Theilen. Der obere Theil wird auf den unteren gesetzt und mit ihm durch konischen Schluss gedichtet. In den unteren Theil münden noch die Oeffnungen eines gabelförmig verzweigten Rohres, durch welches die Verbrennungsluft zugeführt wird. Diese tritt durch den unteren seitlichen Tubus in den mit Bimssteinstücken gefüllten Cylinder *B*, wird durch die aus einem Tropftrichter herabtropfende Kalilauge oder alkalische Bleilösung von etwa vorhandenen Schwefelverbindungen befreit und dann durch einen Gummischlauch nach *A* weiter geleitet. Der Deckel des oberen Theils von *A* hat eine kreisrunde Oeffnung, durch welche die Brennerröhre einige Centimeter hoch hindurchragt, und trägt eine Vorrichtung mit Quecksilberverschluss für den Glascylinder *C*. *C* ist 5 cm weit und 32 cm lang und wird von einem breiten, ringförmigen, an einer Seite offenen Messingbande gehalten, welches durch eine Schraubvorrichtung fest zusammengezogen werden kann. Das Band ist hinten mit einem Stifte versehen, welcher in einer an dem Stative *E* verschiebbaren Muffe drehbar ist und durch eine kleine Schraube festgestellt werden kann. Von *C* führt ein oben angeschmolzenes, U-förmig gebogenes Rohr abwärts und ist durch einen Glasschliff mit einem in den Absorptionscylinder *D* mündenden Rohre verbunden. Letzteres geht durch den in den Hals von *D* eingeschliffenen Glasstopfen und erweitert sich zu einem unten geschlossenen Cylinder, in welchen am Ende eine Reihe kleiner Löcher gebohrt sind, durch welche eine sehr grosse Vertheilung des Gasstromes und eine energische Absorption der Schweflig- resp. Schwefelsäure erzielt wird. Ein auf dem Glasstopfen sitzendes Kugelrohr stellt die Verbindung mit noch zwei ähnlichen Absorptionscylindern her. Die Verbindungsrohre der drei Cylinder sind gleich hoch, stehen dicht vor einander und sind durch übergeschobene, mit etwas Glycerin benetzte, kurze Gummischläuche verbunden. Vom letzten Absorptionscylinder führt ein Gummischlauch zu einer Wasserstrahlpumpe. Die drei Cylinder werden mittelst je dreier Flügelschrauben auf einem Brette befestigt. Als Absorptionsflüssigkeit enthält jeder Cylinder 20 ccm einer 5%igen Lösung von Kaliumkarbonat, welcher man in den beiden ersten Cylindern noch einige Tropfen Brom zufügt, um vorhandene Schwefligsäure zu Schwefelsäure zu oxydiren.

Zur Ausführung der Bestimmung befestigt man die gefüllten Absorptionscylinder etwas locker auf dem Brette und senkt die schon vorher verbundenen inneren Cylinder hinein, stellt das Stativ *E* so auf, dass die Glasrohrverbindung zwischen *A* und dem Experimentirgasmeter passt, steckt *C* durch das gelockerte noch drehbare Messingband, so dass nach Verrückung des Brettes mit den drei Cylindern das emporstehende Einmündungsrohr des ersten Cylinders in den Glasschliff des Ableitungsrohres von *C* passt, und schraubt das Messingband unverrückbar fest; verbindet hierauf das auf dem Tische stehende Gehäuse *A* mit dem Gasmesser und dem Waschcylinder *B*, zündet die Flamme an, stellt sie auf einen stündlichen Konsum von 25 bis 30 l ein und setzt die Wasserstrahlpumpe in Thätigkeit. Ist der Zeiger des Gasmessers an einer vorgemerkten Stelle angekommen, so hebt man *A*, so dass *C* in die mit Quecksilber gefüllte Rinne taucht, und schiebt einen tellerförmigen Träger unter, welcher am Stative *E* befestigt wird. Da die Luftpumpe auf die Flamme saugend wirkt, muss letztere später noch etwas regulirt werden. Ob genug Verbrennungsluft nach *A* hineingesaugt wird, erkennt man an den scharfen Konturen, welche die Flamme in diesem Falle zeigt. Die Temperatur des gemessenen Leuchtgases wird durch ein dicht beim Gasmesser aufgehängtes Thermometer bestimmt. Zu einer genauen Schwefelbestimmung sind 50 l Gas ausreichend. Nach Beendigung des Versuches werden die einzelnen Theile des Apparates von einander getrennt, indem man zuerst *A* senkt, dann *C* nach Lockerung des Halters hebt und die Absorptionscylinder vom Brette losschraubt. *C* und die Cylinder *D* werden in ein Becherglas ausgespült. Die Flüssigkeit wird mit Salzsäure angesäuert, bis zur Vertreibung des Broms gekocht und mit verdünnter, heisser Baryumchloridlösung versetzt. Die gefundene Schwefelmenge wird auf 100 cbm Gas von 10° C. und 760 mm Barometerstand umgerechnet. Hat man 50 l Gas zur Bestimmung verwendet und bezeichnet t die Temperatur des Gases, f die Tension des Wasserdampfes bei dieser Temperatur, B den Barometerstand, p das Gewicht des Baryumsulfates, so beträgt die Menge des Schwefels S in 100 cbm Gas:

$$S = 200 \cdot p \cdot 0{,}13748 \times \frac{750{,}8}{283} \times \frac{273 + t}{B - f} = p\ 729{,}47 \times \frac{273 + t}{B - f}.$$

Zur **Ammoniakbestimmung** leitet Drehschmidt (Art. „Gasanalyse“ in Muspratt, 4. Aufl. 3. 1160) 100 l Gas durch 2 bis 5 ccm 1/20 normale Schwefel-

säure, die sich in einem 2 cm weiten und 25 cm hohen Absorptionscylinder befinden; das Gas tritt durch ein fast bis auf den Boden des Cylinders reichendes, ziemlich dünnes Glasrohr und mit einer Geschwindigkeit von 15 bis 20 l per Stunde zu der mit etwas Wasser versetzten Säure und wird dann in einem Experimentirgasmesser gemessen, der nach Durchgang von 100 l durch einen selbstthätigen Absperrhahn geschlossen wird. Man spült dann den Inhalt des Cylinders in ein kleines Becherglas, erhitzt, um Kohlensäure auszutreiben, zum Sieden, färbt nach dem Erkalten mit einigen Tropfen Rosolsäure und titrirt die überschüssige Säure zurück. 1 ccm $^1/_{20}$ normale Schwefelsäure entspricht 0,85 g Ammoniak, auf 100 cbm Gas berechnet. Etwas komplizirter ist Tieftrunk's Apparat für den gleichen Zweck (vergl. Cl. Winkler, Industriegase **2.** 75. 285).

Elster's Apparat zur Kohlensäurebestimmung nach Rüdorff besteht aus einer dreihalsigen Flasche; der eine Hals trägt ein Manometer, der mittlere eine mit Kalilauge bis zum Nullpunkte gefüllte Pipette, der dritte dient zur Gaseinführung. Zur Vermeidung von Temperaturänderungen stellt man das Gefäss in Wasser von Zimmertemperatur. Sobald der Apparat mit Gas gefüllt ist, lässt man noch so viel Gas nachströmen, bis es die Spannung der Atmosphäre hat, das Manometer also auf Null steht. Dann lässt man nach und nach einige Tropfen Kalilauge in das Gefäss, bis jedes Mal das Manometer wieder auf Null steht. Gegen Ende des Versuchs wird einige Minuten gewartet, und der verminderte Druck durch einige Tropfen Kalilauge wieder hergestellt. Die absorbirte Kohlensäure ist durch Kalilauge ersetzt und das Volumen derselben kann an der Pipette abgelesen werden. Der Apparat hat 1130 ccm Inhalt und je 1 ccm verbrauchter Kalilauge entspricht 0,0885 % Kohlensäure. Auch Oechelhäuser's Apparat erreicht den gleichen Zweck in ähnlicher Weise.

Literatur. N. Schilling, Handbuch der Steinkohlengasbeleuchtung (München 1879). — N. Schilling, Geschichte der Gasbeleuchtung in Bayern. J. Gasbel. **1887—1889.** — E. Schilling, Neuerungen auf dem Gebiete der Erzeugung und Verwendung des Steinkohlenleuchtgases (München 1892). — Kögler, Art. „Leuchtstoffe" in Karmarsch's und Heeren's technischem Wörterbuch. 3. Aufl. **5.** 386 ff. — G. M. S. Blochmann, Die erste Entwickelung einer selbständigen deutschen Gasindustrie. J. Gasbel. **1893.** 423. Derselbe, Beiträge zur Geschichte der Gasbeleuchtung (Dresden, ohne Jahreszahl). — G. Schimming, Bemerkungen über Einrichtung und Bau von grossen Gasanstalten. J. Gasbel. **1894.** 101. 124. 142. 165. 190. 443. 491. 513. — O. Pfeiffer, Das Gas als Leucht-, Heiz- und Kraftstoff (Weimar 1896). — C. F. Schaar, Kalender für Gas- und Wassertechniker. — E. Schilling, Statistische Mittheilungen über die Gasanstalten Deutschlands, Oesterreich-Ungarns und der Schweiz (München 1896). — H. Drehschmidt, Art. „Gasbeleuchtung" in Muspratt's Chemie in Anwendung auf Künste und Gewerbe. 4. Aufl. **5.** 274. — W. v. Oechelhäuser, Ueber Licht-, Wärme- und Kraftversorgung von Städten durch Steinkohlengas (Gewbfl. Sitzber. **1892.** 276).

Oelgas.

Geschichtliches. Die Destillation flüssiger Materialien zum Zwecke der Darstellung von Leuchtgas scheint zum ersten Male 1815 zur Ausführung gekommen zu sein, in welchem Jahre John Taylor ein englisches Patent auf ein Verfahren dafür erhielt. Damals wurde auch die öffentliche Beleuchtung mit Oelgas in Liverpool, Hull und einigen anderen Städten eingeführt, erhielt sich aber aus ökonomischen Gründen nur kurze Zeit. Zur Vergasung verwandte man zunächst nur vegetabilische und animalische Fette und Oele, während die Destillation mineralischer Oele erst später aufkam. Zu einiger Bedeutung gelangte die letztere aber erst ca. 40 Jahre nach der ersten Anregung, als die Mineralölindustrie in Europa und Amerika Ausbreitung gewonnen hatte und somit das brauchbare Rohmaterial in genügender Menge und Güte zu liefern vermochte. Riedinger, Hirzel, Ellenberger, Bellot, Suckow, Hübner, Pintsch u. A. machten sich um die Verbesserung der Destillations- und Reinigungsverfahren und die Einführung der Oelgasbeleuchtung besonders verdient, die zu Ende der sechziger und Anfang der siebziger Jahre so weit ausgebildet waren, dass das Oel- oder Fettgas neben dem Kohlengas eine selbständige Stellung erringen konnte.

Darstellung. Als Rohmaterial kommen besonders in Betracht: vom Erdöle die schweren, für direkte Verwendung in der Lampe nicht mehr und zum Schmieren noch nicht geeigneten Destillate, sowie die schweren Rückstände; von den Braunkohlentheer- und Paraffinölen die als „Gasöle" bezeichneten Fraktionen und die aus den schwereren Oelen durch das Krey'sche Druckdestillations-Verfahren erhaltenen leichteren Oele, sowie die sogen. „Intermediate"-Oele von der Schieferöldestillation. Neben diesen Mineralölen werden in einzelnen Fällen auch andere Materialien, wie Rüböl, das in den Achsbüchsen der Eisenbahnwagen zurückbleibende Schmieröl, die Seifen aus den Waschwässern der Kammgarnfabriken („Suintergas") zur Gaserzeugung benutzt.

Ueber die Verwendbarkeit verschiedener Oele zur Gasdestillation stellte W. J. Macadam (Soc. ch. J. 6. 199; Fischer's Z. ch. Ind. 1887. 2. 61) Versuche an (s. die Tabelle auf S. 282) [1]).

Bei Bewerthung des Gasöles wird von den sächsisch-thüringischen Mineralölfabrikanten nach dem Vorschlage Hirzel's ein „Normalparaffinöl" zu Grunde gelegt, welches aus 100 kg eine Ausbeute von wenigstens 60 cbm eines Leuchtgases giebt, das bei 35 l stündlichem Verbrauche 7,5 deutsche Normalkerzen Lichtstärke, also einen Lichtwerth von 12 857 hat. In den Handel gelangen Gasöle, die 20% schlechter, und solche, die 40 bis 50% besser sind als das Normalparaffinöl; im Grossen und Ganzen ist eine Vergrösserung der Ausbeute nur auf Kosten der Lichtstärke möglich, das Mischen verschiedener Gasöle zur Erzielung einer bestimmten Farbe oder eines bestimmten spez. Gew. in den meisten

---

[1]) Einen Apparat zur Bestimmung des Vergasungswerthes, der schon bei Verwendung von 40 g Oel brauchbare Zahlen liefert, hat Wernecke konstruirt (vergl. Helfers, angew. Ch. 1896. 650).

Fällen für den zu erzielenden Vergasungswerth von Nachtheil. Die Zersetzungstemperaturen der Bestandtheile eines Gasöles dürfen nicht so weit aus einander liegen, dass bei der des einen das aus dem anderen erzeugte Gas schon wieder weitergehende Zerlegungen erleidet. Auch der Schwefelgehalt der erzielten Gase und besonders die Form, in welcher derselbe auftritt, sind von der Vergasungsmethode abhängig; wird hohe quantitative Gasausbeute erstrebt und mit hoher Temperatur gearbeitet, so tritt der Schwefel nur zum kleineren Theile als Schwefelwasserstoff, zum grösseren in anderen Verbindungen auf, wodurch er dann bei der Verbrennung des Gases sich unangenehm bemerklich macht, weil bei

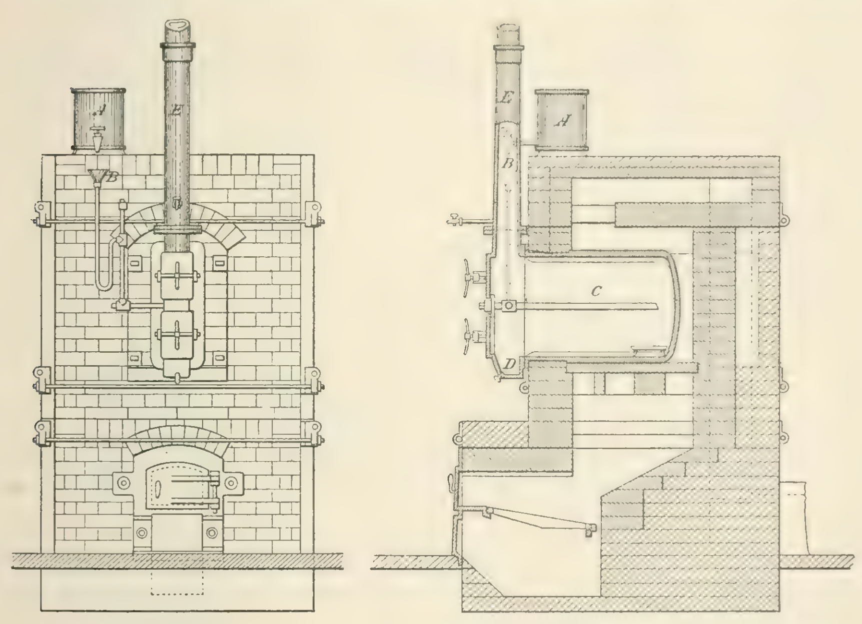
Verwendbarkeit verschiedener Oele zur Gasdestillation.

Bezeichnung der Oele	Spez. Gew.	Entflammungspunkt	Entzündungspunkt	1 hl Oel liefert Gas cbm	Ein 5 Cub.-Fuss-Brenner entspr. Normalkerzen	Also 1 cbm entspricht Kerzenstunden
1. Rohes Paraffinöl	0,850	33°	41°	61,54	50,36	355,69
2. Grünes „	0,884	74	89	63,89	53,24	376,03
3. Blaues „	0,878	73	131	79,40	54,28	383,37
4. „ „	0,868	132	168	80,97	54,76	386,76
5. Rektifizirtes Kohlenöl . .	0,844	100	110	59,36	42,56	300,60
6. Doppeldestillirt. Paraffinöl . .	0,802	19	23	66,05	70,02	494,55
7. Brennöl Nr. 1 .	0,815	—	—	62,32	63,14	445,95
8. Krystallöl. . .	0,798	41	55	66,44	54,00	381,40
9. Amerikanisches Petroleum . .	0,799	29	37	53,59	66,66	470,81
10. Leichtes Schmieröl . .	0,872	132	etwa 150	63,81	61,32	433,10
11. Schweres Schmieröl . .	0,894	etwa 150	—	58,75	57,26	404,42
12. Brennöl Nr. 2 .	0,830	110	121	62,74	49,76	351,46
13. „Unfinished 840"	0,846	123	137	58,67	60,15	424,83
14. „Unfinished 870"	0,868	95	128	58,92	56,25	397,29
15. „Dark 870" . .	0,870	110	141	59,91	57,65	407,18
16. Theerparaffinöl .	0,828	48	56	59,82	43,32	305,96
17. Paraffinöl (Keith) . . .	0,875	143	175	52,93	61,38	433,52
18. Paraffinöl (Pintsch) . .	0,877	146	179	60,46	60,82	429,57

1. Ohne jede weitere Behandlung. — 2. Erhalten durch abermalige Destillation des rohen Oeles. — 3. und 4. Nach Entfernung der festen Bestandtheile ohne jede weitere Behandlung aus dem rohen Oel gewonnen. — 5. Zur Vergleichung der Resultate aus Kohle destillirt. — 6. Gewonnen aus dem rohen Oel durch Destillation, Behandlung mit Soda und Schwefelsäure und abermalige Destillation ohne Fraktionirung. — 7. Gewonnen aus 6. durch Behandlung mit Soda und Schwefelsäure und fraktionirte Destillation. — 8. Gewonnen aus dem Brennöl durch Behandlung mit konzentr. Schwefelsäure. — 9. Zum Vergleich der Resultate destillirt. — 10. und 11. Aus dem blauen Paraffinöl durch Behandlung mit Soda und Schwefelsäure und abermalige Destillation gewonnen. — 12. Gewonnen durch Zersetzung der schweren Oele. — 13. 14. 15. Vor Beendigung der Destillation entnommen. — 16. Paraffinöl (paraffin acid tar oil). — 17. Paraffinöl, in Keith's Apparat destillirt. — 18. Paraffinöl, in Pintsch's Apparat destillirt.

dem üblichen Reinigungsverfahren nur der Schwefelwasserstoff beseitigt wird. Als normalen Schwefelgehalt für Gasöl betrachtet man einen solchen von 1,5 bis 2 %. Die geeignetste Temperatur für die Vergasung liegt nach J. Mac Arthur (J. Gaslight. 1888. 102) bei Dunkelrothgluth (900° C.).

Die zur Vergasung dienenden Retorten müssen so eingerichtet sein, dass sie erlauben, das langsam eingeführte Oel erst zu verdampfen und dann durch Zuführung weiterer Wärme unter Zersetzung zu vergasen, die Zersetzungsprodukte dann aber weiterer Erhitzung zu entziehen. Diesen Zweck erreicht man entweder durch Einführung des Oeles durch ein centrales Rohr in die Zersetzungsretorte oder durch Anordnung mehrerer hinter einander von dem Materiale zu passirender



Aufriss. Durchschnitt.
Fig. 171 und 172. Wagner's Oelgas-Retorte.

Retortenräume. Erstere Einrichtung zeigt z. B. die Retorte von A. Wagner vorm. Drescher in Chemnitz (Fig. 171 und 172). Aus dem Behälter *A* fällt das Oel in den Trichter *B*, durch dessen Rohr es in das wagrecht in der Achse der Retorte gelagerte Rohr *C* gelangt; hier wird es in Dampf verwandelt und durch die Berührung mit den heisseren Retortenwänden zersetzt. Gase und Theerdämpfe werden durch das senkrecht aufsteigende Rohr *E* abgeführt, während der niedergeschlagene Asphalt sich in dem vertieften Theile *D* des Retortenkopfes sammelt und von dort leicht entfernt werden kann. Eine solche Retorte von ca. 350 kg Gewicht giebt 10 bis 12 cbm Gas per Stunde.

Aus zwei Theilen setzt sich die Retorte von J. Pintsch, Fig. 173 (D. R. P. 45769, 48619), zusammen, bei welcher das Oel langsam in die in der gusseisernen Retorte *d* liegende Blechschale *e* fliesst und hier verdampft wird. Von da gehen die Oeldämpfe unter dauernd vor-

schreitender Zersetzung durch die Verbindung *i* in die untere Retorte *f* mit Einsatzstück *s* aus Thon oder Eisen, welches aus scheibenförmigen Brücken und einem diese verbindenden Längsstabe besteht, und erleiden auf diesem Wege vollständige Vergasung. Das Gas gelangt von da durch das beiderseits mit Kugelgelenken *n* beweglich verbundene Rohr *g* nach der Theervorlage *h*.

S. Hirzel konstruirte eine aus drei Theilen oder Kammern bestehende Oelgasretorte von geringem Querschnitte, um auf diese Weise dem gesammten Inhalt an Dämpfen und Gasen die Temperatur der Wandungen mittheilen zu können.

Die weitere Behandlung des Rohgases nach dem Austritte aus den Retorten ist derjenigen des Steinkohlengases analog; nach dem Passiren

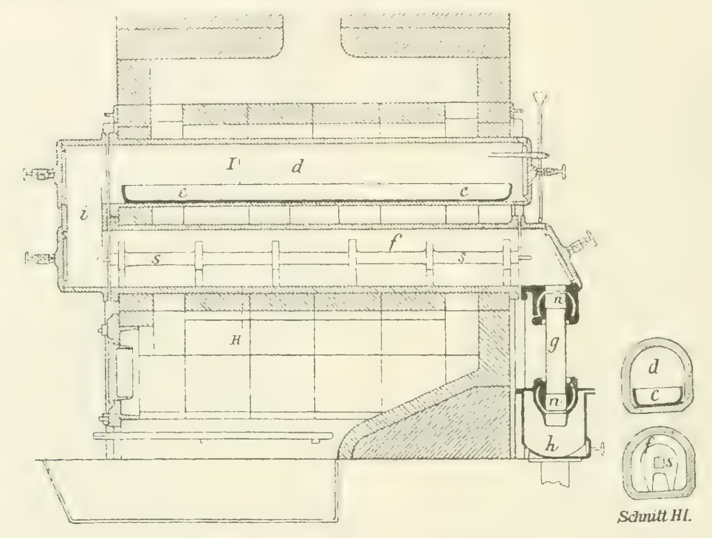


Fig. 173. Pintsch's Oelgas-Retorte.

einer Theervorlage lässt man es durch Kühl-, Wasch- und Reinigungsapparate gehen und hebt es in Behältern der üblichen Form auf.

Nach einem besonderen Prinzipe arbeitet das Oelgasverfahren von W. Young und A. Bell (J. Gasbel. **1894.** 305; J. Gaslight. **1893.** II. 169; F. C. T. Linton, J. Gaslight. **1893.** 738), welche bei sehr niedriger Zersetzungstemperatur ein sehr leuchtkräftiges Gas in guter Ausbeute und als alleiniges Nebenprodukt Cokes gewinnen, indem sie das aus der Retorte kommende Rohgas durch ein Steigrohr leiten, das zugleich als Speiserohr dient, und dann noch in einem Scrubber mit frischem Oel waschen. Die Zersetzungsgefässe sind von Eisen und in der Form den gewöhnlichen Gasretorten sehr ähnlich, nur kürzer und weiter und nach dem hinteren Ende geneigt gelagert. Die Cokes werden alle 24 Stunden gezogen und bilden in Folge ihres sehr geringen Aschengehalts ein leicht verkäufliches und recht werthvolles Nebenprodukt.

Ein solcher Apparat hat den ganzen Winter 1892/93 auf einem kleinen Gaswerke in Peebles (Schottland) gearbeitet und in Mischung mit Kohlengas aus in Schottland fabrizirten billigen Schieferölen ein

Produkt von der Qualität des dort üblichen Cannelgases erzielt. Die Anordnung des Apparats in Peebles zeigt Fig. 174. Dabei stellt dar: *A* die gewöhnlichen Kohlengasretorten, *B* die Oelgasretorten von 2,7 m Länge und 0,7 m Weite, *C* den Eintritt der abziehenden Feuergase vom Kohlengasofen, *D* das Steigrohr, *E* die Hydraulik, *F* den Ausgleich- und Absitzbehälter mit unten befindlichem Ablasshahn, *G* die Leitung von *E* nach *F*, *H* das Oelspeiserohr von *F* nach *E*, *K* das Ventil- und Heberrohr für den Oelzufluss von *F* nach den Steigrohren *D*, *L* den Zulauf für frisches Oel nach *F* mit Schwimmerhahn, *M* den horizontalen Luftkühler, *N* den Oelscrubber, *O* Oelbehälter für *N* und *P* den Austritt zum Gasmesser. Die Theile *D* und *K* sind für jede Retorte besonders vorhanden, *E*, *F*, *G*, *H*, *L*, *M*, *N*, *O*, *P* für die ganze Batterie gemeinschaftlich.

Das frische Oel tritt theils durch *L*, theils aus dem auf dem Oelscrubber gelagerten Behälter *O* in das Apparatensystem ein. Der Oelscrubber befreit das Gas von den letzten Resten kondensirbarer Dämpfe, das Oel fliesst durch das mit geringem Fall gelegte Luftkühlersystem *M*

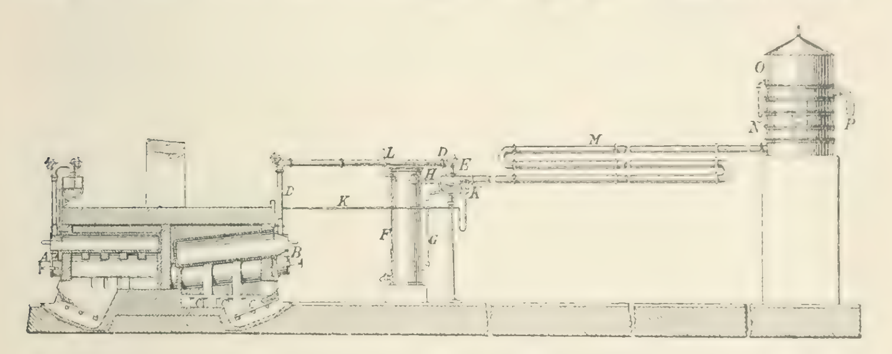


Fig. 174. Oelgas-Apparat von Young und Bell.

nach der Hydraulik *E*, dem Gasstrom entgegen. Der grössere Theil des gespeisten Oeles tritt in den Behälter *F* ein, wo es Wasser und Schlamm absetzen kann, das Rohr *G* führt etwa in der Hydraulik vorhandenes Wasser und Pech ebenfalls nach *F*. Der Oelstand in *F* wird durch einen mit Schwimmer versehenen Zulaufhahn konstant erhalten; durch *H* tritt das gespeiste Oel in die Hydraulik und fliesst gemeinschaftlich mit den daselbst kondensirten und aus dem Kühler und Scrubber zufliessenden Antheilen durch die Heberröhren *K* (eine für jede Retorte) nach den Steigrohren *D* und von da hinab in die Retorten. Der ganze Lauf des Oeles vom Scrubber *N* ab bis zum hinteren Boden der Retorte muss geringen, aber stetigen Fall haben. Das Gas geht durch *D E M O* nach einem Gasmesser und wird vor den Reinigern mit dem Kohlengas gemischt. Zur Unterhaltung der Vergasungstemperatur im Ofen genügt die Abhitze ohne Regeneration arbeitender Kohlengasöfen. Die Temperatur schwankt ausserhalb der Retorten etwa zwischen 640 und 720°, im Innern derselben während des Betriebes zwischen 480 und 540° C.

Als Beispiele für die Zusammensetzung verschiedener Oelgase im gereinigten Zustande seien folgende Analysen angeführt:

	Kohlensäure	Kohlenoxyd	Wasserstoff	Methan	Stickstoff	Schwere Kohlenwasserstoffe	Untersucht von
Gas aus Petroleumrückständen . .	—	—	24,30	58,30	—	17,40	Quaglio[1])
Schieferölgas von Reutlingen . . .	0,20	6,64	3,05	64,80	—	25,30	Quaglio[1])
Paraffinölgas . . .	—	15,50	7,70	50,30	4,0	22,50	
Oelgas I	1,6	4,0	9,9	47,0	—	37,7	Leybold[2])
" II	0,8	4,2	12,8	48,3	0,8	33,1	Leybold[2])

Eigenschaften. Ueber die als „schwere Kohlenwasserstoffe“ bezeichneten Bestandtheile sind verschiedene Untersuchungen gemacht worden. So fanden Étard und Lambert (C. r. **112**. 945) in den kondensirten Antheilen komprimirten Gases aus Schieferöl von Autun 60% Benzol, 10% Toluol, 6% leichte ungesättigte Kohlenwasserstoffe, sowie 10% bei 140 bis 190° übergehender und den theerigen Rückständen unmittelbar vorhergehender Oele. Aus letzteren isolirten sie einen in der Kälte polymerisirbaren Kohlenwasserstoff C_5H_6, dem sie den Namen Pyropentylen beilegten. A. Brochet (C. r. **114**. 601) konstatirte in ähnlichem Rohmaterial neben grossen Mengen aromatischer Kohlenwasserstoffe die Anwesenheit von Angehörigen der Aethylen- und Acetylenreihe mit normaler Kette von 4 bis 6 Kohlenstoffatomen.

Verwendung findet das Oelgas bei seiner grossen, die des Steinkohlengases bis zum vierfachen übertreffenden Leuchtkraft hauptsächlich zur Beleuchtung. Besonders dient es, komprimirt und in tragbare Behälter verschlossen, zur Erleuchtung von Eisenbahnwagen, Leuchtthürmen, Leuchtbojen etc. Aber auch zur Aufbesserung des Steinkohlen- und Wassergases leistet es umfangreiche Dienste. Daneben wird es auch zum Betriebe von Gasmotoren verwandt.

Ein Oxyölgas von grosser Leuchtkraft erhält man nach Tatham (vergl. Thorne, Gas World **1891**. 51, durch Ch. Z. Rep. **1891**. 60; J. Gasbel. **1894**. 625) durch Vermischung schweren Oelgases, das aus schweren Petroleum- oder Schieferölrückständen bei niederer Temperatur erhalten wird und für sich allein mit sehr russender Flamme brennt und wenig permanent ist, mit 16 bis 24% Sauerstoff und kann dasselbe ebenfalls sowohl für sich als auch als Karburationsmittel für Kohlen- und Wassergas zur Beleuchtung verwenden. Dasselbe soll für sich allein bei 40 l stündlichem Konsum ca. 30 Kerzen Leuchtkraft geben und bei Zumischung von 5% desselben zu einem Steinkohlengase von 16 Kerzen die Leuchtkraft desselben um 40% erhöhen.

Literatur. Küchler, Handbuch der Mineralölgasbeleuchtung und der Gasbereitungsöle (München 1878). — Pintsch, Die Fettgase und ihre Verwendung. Glaser's Annalen für Gewerbe und Bauwesen. **9**. 113. — Jahresbericht des Technikervereins der sächsisch-thüringischen Mineralölindustrie für **1888**. — Krey, Die Mineralöl- und Paraffinfabriken der Riebeck'schen Montanwerke. Festschrift zur Feier des Bergmannstages in Halle a. S. **1889**. — Thenius, Die Fabrikation der Leuchtgase (Wien **1891**). — Scheithauer, Die Fabrikation der Mineralöle und des Paraffins aus Schwefelkohle, Schiefer etc., sowie die Herstellung der Kerzen und des Oelgases (Braunschweig 1895). — Pfeiffer, Das Gas als Leucht-, Heiz- und Kraftstoff in seinen verschiedenen Arten, als Steinkohlengas, Holz- und Torfgas, Oelgas, Wassergas (Weimar 1896).

[1]) Nach Geitel, Glaser's Ann. **24**. 112. — [2]) J. Gasbel. **1890**. 305.

Holzgas, Torfgas etc.

Holzgas. Geschichtliches. Bei seinen ersten Versuchen zur Leuchtgasdestillation verwandte, wie schon S. 230 erwähnt, Lebon das Holz als Rohmaterial. Nachdem dieser dann aber zur Verarbeitung von Steinkohlen übergegangen war, blieb die Holzgasdarstellung unbeachtet, bis erst 1849 Pettenkofer in München ihr seine Aufmerksamkeit zuwandte. Die von ihm angestellten Versuche lehrten, dass ein zu Beleuchtungszwecken vollständig brauchbares Produkt entstehe, wenn man das Gas bei genügend hoher Temperatur darstelle, von seinem grossen Kohlensäuregehalt befreie und den verwandten Brennern genügend weite Ausströmungsöffnungen gebe. Auf diesen Prinzipien beruhten die Einrichtungen einer von ihm in Gemeinschaft mit Ruland und v. Pauli erbauten Holzgasanstalt, die vom 18. März 1851 an die Beleuchtung für den Münchener Bahnhof lieferte. Unter weiterer Betheiligung von Riemerschmid und Riedinger entstanden Holzgasanstalten 1852 in Augsburg und Bayreuth, 1854 in Coburg, Würzburg und Darmstadt, 1856 in Zürich und Giessen und in den folgenden Jahren in einer grösseren Zahl anderer Städte. Der immer mehr steigende Preis des Holzes und die wachsende Leichtigkeit der Beschaffung von Steinkohlen hat an allen diesen Orten im Laufe der Jahre die letzteren an die Stelle des Holzes treten lassen, so dass die Holzgasfabrikation heute nur noch da zur praktischen Ausübung kommt, wo das Ausgangsmaterial in Folge der Reichlichkeit seines Vorkommens und der Schwierigkeit anderweitiger Verwerthung den Betrieb lohnend erscheinen lässt, wie es besonders in manchen Gegenden Russlands sowie Schwedens der Fall ist.

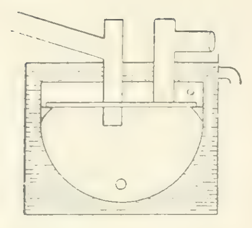
Darstellung. Als Rohmaterial für die Holzgasbereitung unterscheiden sich nach Pettenkofer's Untersuchungen die verschiedenen Holzarten nicht sehr: verwandt wird hauptsächlich harzreiches Föhren- oder Kiefernholz. Auf der von L. A. Riedinger in Augsburg gebauten Gasanstalt der Stadt Wilna in Russland ist der Gang der Fabrikation[1]) im Wesentlichen der folgende:

Das vom Produktionsorte durch Flösserei herangeschaffte Holz, das runde Stangen von 2 Faden[2]) Länge bildet, wird in Stücke von 0.5 Faden Länge und 80 : 40 mm Durchschnitt zerlegt, einen Sommer hindurch unter Schuppen an der Luft und dann vor der Verwendung bei erhöhter Temperatur getrocknet. Das letztere geschieht in einer Trockenkammer, die an die Rückwand der Retortenöfen anstösst, vom Rauchkanal derselben ihre Wärme empfängt und einer Reihe von 20 eisernen Wagen Platz gewährt. Diese Wagen, je mit 1/3 Cubik-Faden Holz beladen, werden auf Schienen am einen Ende eingeschoben,

---

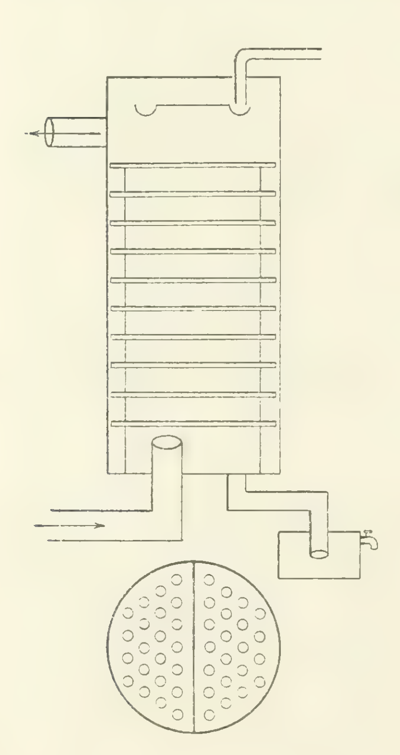
[1]) Nach gefl. Privatmittheilungen der Neuen Gas-Aktien-Gesellschaft in Berlin und des Herrn Direktors Zimmermann in Wilna.

[2]) 1 Faden = 1 Saschen = 2,133 m.


Fig. 175. Ofen-Vorlage.

rücken langsam vor und gehen vom anderen Ende der Trockenkammer sofort in das Retortenhaus, nachdem sie ca. 24 Stunden einer Temperatur von etwa 30 bis 40° C. (im Sommer bis 50°) ausgesetzt waren. Die Menge und Güte des zu erwartenden Gases stehen im direkten Verhältnisse zum Trocknungsgrade des angewandten Holzes.

Die ⌓förmigen Retorten, früher aus Gusseisen, jetzt nur noch aus Chamotte von 60 mm Wandstärke hergestellt, sind 2,7 m lang mit einem Querschnitte von 625 : 355 mm und liegen zu je ein, zwei oder drei Stück in einem Ofen. Dieselben sind am offenen Ende mit Mundstück und Gassteigerohr versehen und mit Deckeln verschlossen, die durch Lehmverschluss gedichtet werden. Das Holz wird in Mulden eingeführt, worin es in zwei Lagen hinter einander so aufgeschichtet ist, dass es in der Retorte 10 bis 13 cm hoch liegt, also noch etwa 2/3 von der Wandung derselben frei bleiben und zur Theerüberhitzung dienen können. Geheizt wird mit den erhaltenen Holzkohlen und daneben mit Holz auf gusseisernen Rosten und die Temperatur der Retorten auf Rothgluth (ca. 700 bis 840° C.) gehalten. Jede Retorte giebt pro Tag in 24 bis 29 Chargen von 60 bis 50 Min. Dauer ca. 520 bis 540 cbm Gas.


Fig. 176. Wascher (Scrubber).

Jeder Ofen hat eine besondere Vorlage (Hydraulik), deren Form Fig. 175 zeigt; dieselbe muss von aussen mit Wasser gekühlt werden und liegt deshalb in einem Wasserkasten. Ausserdem befindet sich an jeder Vorlage unten ein Hahn zum Ablassen des Theers und oben ein Syphon zum Ablauf des Holzessigs.

Aus der Vorlage geht das Gas durch eine im Freien liegende Abkühlungs- und Kondensationsleitung in zwei runde Wascher (Scrubber, Fig. 176) von 16′ Höhe und 4,5′ engl. Durchmesser. Das Gas tritt unten ein und oben aus, während das Wasser von oben durch 1″ grosse Löcher in Bretterschichten von 0,5′ Zwischenraum abwärts fliesst.

Aus den Waschern geht es zu den drei trockenen Kalkreinigern, eisernen rechteckigen Kästen von 19′ Länge und 9,5′ Breite, jeder mit zehn Horden von 9′ im Quadrat, in zwei Reihen zu je 5 über einander liegend, aus schmalen Holzstäbchen. Der gebrannte Kalk wird mit Wasser zu einem feuchten Pulver

gelöscht, gesiebt und 3″ hoch auf den Horden ausgebreitet. Auf je 100 cbm Gas sind 100 kg Kalk erforderlich. Das Gas durchströmt von unten nach oben zwei der Reiniger nach einander, während der dritte entleert und neu gefüllt wird. Von der Reinigung geht das Gas durch den Gaszähler zum Gasbehälter.

Die Ausbeute beträgt auf je 100 kg Holz ungefähr 34 cbm Gas, 4 kg Theer, 35 kg Holzessig und 20 kg gesiebte Holzkohlen.

Eigenschaften. Das gereinigte Gas enthält im Durchschnitt:

Wasserstoff	30 %
Methan	20
Schwere Kohlenwasserstoffe	9
Kohlenoxyd	40
Kohlensäure	0,5—1,0

sein spez. Gew. liegt bei 0,68 bis 0,70, die Leuchtkraft ist = 19 Stearinkerzen (6pfünd.) = 6 Cubikfuss engl. In Folge seiner grösseren Schwere erfordert es Brenner mit weiteren Oeffnungen als das Steinkohlengas (Einlochbrenner mit 2 mm, Schnittbrenner mit 0,9 mm Weite) und möglichst geringen Druck am Brenner. In der Heizkraft steht es dem Steinkohlengase gleich. Ein grosser Vorzug des Holzgases gegenüber den meisten anderen Brenngasen ist die völlige Abwesenheit von Ammoniak und Schwefelverbindungen schon im rohen Produkte.

Was die Nebenprodukte betrifft, so werden die Holzkohlen zum grössten Theile unter den Retorten verbrannt, der Rest wird zum Gebrauche in den Theemaschinen verkauft. Der Theer wird meist für Anstrichzwecke, als Schutz gegen Feuchtigkeit verkauft, ein kleiner Theil mit den Abfällen der Holzkohlen gemischt verfeuert. Der Holzessig geht an chemische Fabriken oder dient zum Desinfiziren.

Analysen von Holzgasen anderer Herkunft theilt Reissig (Fr. 1864. 9) mit:

	Leichte Kohlenwasserstoffe	Wasserstoff	Methan	Schwere Kohlenwasserstoffe	Kohlenoxyd	Kohlensäure	Stickstoff
Ungereinigtes Gas	6,6	—	—	—	33,8	54,5	—
Gereinigtes Gas daraus	8—12	—	—	—	40—50	18—25	—
Ungereinigtes Gas einer Münchener Fabrik aus möglichst harzfreiem Fichtenholze, nach Pettenkofer	—	15,07	11.06	6.91	40.59	25,72	—
Gereinigtes Gas der Bayreuther Fabrik	9.45	18.43	·	7,70	61.79	2,21	0,42
Gas aus Aspenholz, nach Reissig	35,30	31,84	-	7,24	25,62	—	—
„ „ Lindenholz „ „	21.17	48,76		7.86	22.30	—	—
„ „ Lärchenholz „ „	20,96	29,76	—	9.00	40.28	—	—
„ „ Weidenholz „ „	24.02	29,60	—	7,34	39.04	—	—
Ergebnisse von 14 Analysen, nach Knapp	35,3 bis 9,4	48,7 bis 18,4		10,6 bis 6,5	61,8 bis 21,3	—	-

Torfgas ist dem Holzgas ähnlich, insofern der bei geringerer Hitze entstehende Theer erst bei stärkerem Glühen in leuchtkräftige Gase zerfällt und das Rohgas viel Kohlensäure und keinen Schwefel

(aber Ammoniakverbindungen) enthält. Aus 100 kg Torf sind zu erhalten:

20 bis 28 cbm Gas,
25 bis 30 kg Kohle,
3 bis 5 kg Theer,
15 bis 28 kg Ammoniakwasser.

In zwei Sorten gereinigten Gases fand Reissig:

Wasserstoff	Leichten Kohlenwasserstoff	Schwere Kohlenwasserstoffe	Kohlenoxyd	Kohlensäure und Schwefelwasserstoff	Stickstoff
27,50	42,65	9,52	20,33	Spur	—
35,18	33,00	13,16	18,34	—	0,32

Das grosse Volumen des Rohmaterials und die dadurch bedingte Grösse der Aufbewahrungsräume, Transport- und Zersetzungsgefässe, die geringe Gasausbeute und der niedrige Werth der verbleibenden Kohlen machen die Herstellung des Torfgases nur unter ganz bestimmten Bedingungen lohnend. Sie ist in torfreichen Gegenden, wie Holstein und Irland, zeitweise in Betrieb gekommen, aber nie zu grösserer Ausdehnung gelangt.

Von anderen Materialien, die zur Destillation auf Brenngas Verwendung gefunden haben, seien hier noch erwähnt: Braunkohlen, Harz, Pech, Melasse, Trauben- und Rübentrester, fette Lumpen, Knochen, Wollschweiss, Seifenwasser.

Literatur. Reissig, Handbuch der Holz- und Torfgas-Beleuchtung. München 1863. — N. Schilling, Handbuch der Steinkohlengas-Beleuchtung. München 1879. — E. u. K. Birnbaum, Die Torfindustrie und die Moorkultur. Braunschweig 1880. — Karmarsch und Heeren's technisches Wörterbuch. 3. Aufl. Prag 1881, 5. 497. — Muspratt, Chemie in Anwendung auf Künste und Gegewerbe. 4. Aufl. 5. 675. Braunschweig 1896.

Generatorgas.

Geschichtliches (vergl. Geitel, Das Wassergas und seine Verwendung. Glaser's Ann. 24.—26.). Das Verdienst, die bei unvollkommener Verbrennung Brennmaterialien entstehenden brennbaren Gase zuerst für sich als gasförmiges Heizmaterial verwerthet zu haben, gebührt, so weit bekannt, dem Franzosen Aubertot, der in den Jahren 1809 bis 1814 die Gichtgase seiner Hohöfen zum Schweissen und Puddeln, zum Erzrösten und Kalkbrennen benutzte. Ihm folgte 1837 Fabre du Four in Wasseralfingen und 1839 Bischof in Mägdesprung a. Harz mit Versuchen gleicher Art, die letzterer 1843 in Neustadt-Eberswalde und auf der Spandauer Geschützgiesserei fortsetzte. Weitere Ausbildung erhielt das Verfahren durch Versuche der österreichischen Regierung auf ihren Hüttenwerken zu Jenbach in Tirol und v. Scheuchenstael's in St. Stephan in Steiermark (1842), sowie durch Bunsen's, Tunner's und Ebelmen's wissenschaftliche Untersuchungen aus den letzten dreissiger Jahren. Eine von Ebelmen am 24. Januar 1842 der Akademie der Wissenschaften zu Paris überreichte Denkschrift über seine Versuche, betreffend die Heizung mit den Vergasungsprodukten fester Brennstoffe, enthielt schon alle prinzipiellen Grundlagen der weiterhin von Thomsen, Schinz u. A. vervollkommneten und besonders durch die Arbeiten von Fr. und W. Siemens seit 1856 in allen Zweigen der Technik verbreiteten Generatorgasfeuerung.

Darstellung. Das Prinzip der Darstellung von „Siemens- oder Generatorgas“ beruht darauf, dass das in hoher Schicht in einem schachtförmigen Ofen aufgehäufte feste Brennmaterial durch die von unten zutretende Luft nur in den untersten Parthien zur vollständigen Verbrennung gelangt und die gasförmigen Produkte derselben bei ihrem Aufsteigen in die oberen Schichten daselbst einestheils durch ihre Hitze — soweit das Material dazu geeignet ist — eine trockene Destillation (Vergasung) und Kohlenwasserstoffbildung hervorrufen, anderentheils selbst eine Umsetzung erleiden, wobei die enthaltene Kohlensäure durch den glühenden Kohlenstoff der durchzogenen Brennstoffschichten in Kohlenoxyd, der Wasserdampf in Wasserstoff und Kohlenoxyd umgewandelt wird und nur der Stickstoff unverändert bleibt.

Zu solcher Vergasung eignen sich mehr oder weniger alle Brennstoffe, besonders aber solche, die bei direkter Verbrennung wegen grossen Wasser- oder Aschengehalts oder feiner Vertheilung ungünstigere Ergebnisse erzielen würden, wie Sägespäne, Torf u. dergl., doch sind die Resultate in Bezug auf die erhaltene Hitze um so besser, je reinere Materialien — wie es in besonderem Maasse die Cokes sind — zur Anwendung gelangen.

Da die zur Erzeugung der Generatorgase benutzten Apparate in der Regel in engster Verbindung mit denen stehen, in welchen die Gase zur Heizung dienen, sei betreffs jener hier nur auf den Ab-

schnitt „Heizung“ verwiesen, wo sie zugleich mit diesen zur ausführlichen Besprechung gelangen.

Eine Anschauung von der chemischen Zusammensetzung der Generatorgase ermöglichen folgende Analysen von Proben verschiedener Herkunft:

Nr.	Wasserstoff	Methan	Aethylen	Kohlenoxyd	Kohlensäure	Stickstoff
1.	10,30	2,99	—	22,84	6,99	56,88
2.	8,02	2,46	—	26,01	5,50	58,01
3.	5,50	1,39	—	22,61	5,89	64,61
4.	4,83	1,63	—	24,02	3,96	65,56
5.	3,92	0,92	—	23,01	4,04	68,11
6.	10,83	1,10	1,38	21,76	3,77	61,36
7.	6,88	3,85	0,57	25,84	0,45	62,41
8.	0,7	—	—	34,5	11,6	53,2
9.	1,3	—	—	21,2	22,0	55,5
10.	0,2	—		34,1	0,8	64,9
11.	0,5	—	—	22,4	14,0	63,1
12.	0,1	—	—	33,8	1,5	64,8

Nr. 1 bis 5 geben die Bestandtheilen von Gasen aus dem Sammelkanale von acht Siemens'schen Generatoren in Essen nach F. Fischer (Taschenbuch für Feuerungstechniker). Nr. 6 und 7 die von Heizgasen auf den Kupferwerken der Société industrielle des métaux in St. Denis nach Lencauchez (Ang. Ch. **1891**. 622, 721), und zwar Nr. 6 aus Gascokes, Nr. 7 aus einem Gemisch von magerer und fetter Kohle; Nr. 8 und 9 zeigen die Zusammensetzung trockner Generatorgase aus Holz. Nr. 10 aus Holzkohle. Nr. 11 aus Torf und Nr. 12 aus Cokes, die letzten fünf in Gewichtsprozenten ausgedrückt, nach Scheerer (aus K. und E. Birnbaum, Die Torfindustrie).

Die Generatorgase dienen ausschliesslich zur Heizung grösserer Anlagen, in besonders hervorragendem Maasse der Leuchtgas-, Glas- und Thonwaarenindustrie.

Wassergas.

Geschichtliches. Schon im Jahre 1780, um die Zeit, als man gerade den Wasserstoff als einen Bestandtheil des Wassers kennen lernte, wurde von dem italienischen Chemiker Felice Fontana (1730 bis 1805) die Zersetzung des Wasserdampfes durch glühende Kohle aufgefunden. Diese, auch von Lavoisier und Meusnier näher untersuchte Reaktion wurde zum ersten Male der Konstruktion eines für die praktische Gasdarstellung bestimmten Apparates zu Grunde gelegt von Vere und Crane, welche kohlenhaltige Materialien in einer Retorte der Erhitzung mit Wasserdampf aussetzten. In ihrer englischen Patentschrift vom Jahre 1823 wird als wesentlich bei ihrem Verfahren bezeichnet: „das fortwährende Zuleiten eines Wasser- oder Dampfstromes in eine Retorte, wo Kohle, Kohlentheer, Theeröl, animalisches oder vegetabilisches Oel oder anderes geeignetes Material zersetzt wird, um brennbares Gas zu erzeugen.“ Im folgenden Jahre nahm J. H. Ibbetson ein Patent auf leuchtendes Gas, das er durch Einleitung von Theer oder Oel in die mit Kohle und Wasserdampf beschickten Zersetzungsretorten erhielt. 1830 benutzte Donovan in Dublin das karburirte Leuchtgas für Beleuchtungszwecke, aber einen nachhaltigeren Erfolg erzielte erst 1834 Jobard in Brüssel mit seinem Apparat für Erzeugung von Wassergas und Karburirung desselben mit flüchtigen Kohlenwasserstoffen: derselbe trat seine Erfindung an Selligue ab[1], der schon längere Zeit mit der Destillation von Schieferöl aus dem bituminösen Gestein von Autun (vergl. S. 126) beschäftigt gewesen war und erkannte, dass seine Oele mit Vortheil zur Karburirung des Gases dienen konnten. Auf dessen Betreiben gelangte diese Beleuchtung an verschiedenen Orten zur Einführung. 1846 verwandte Gillard das Wassergas unkarburirt zur Beleuchtung, indem er Platinkörper damit zu Weissglut erhitzte und so das erste Gasglühlicht erzeugte. Diese Methode diente, unter Verwendung des von Fayes konstruirten Generatorapparates „Cubilot“ oder „Gazogène“, in den Jahren 1856 bis 1865 der praktischen Strassenbeleuchtung in Narbonne.

Aber trotz der Konstruktion immer neuer Apparate gelangte die Wassergasproduktion in Europa zu keiner Bedeutung, während in den Vereinigten Staaten von Amerika, wo durch das Vorhandensein grosser Anthracitlager und Petroleumfelder das Material zur Erzeugung und Karburirung des Wassergases in bequemster Weise sich darbot, besonders seit dem Bestehen der Verfahren von Tessié du Motay (1871) und Lowe (1873), der Industriezweig sich rasch zu grosser Vervollkommnung und so grosser Ausbreitung erhob, dass jetzt die überwiegende Mehrzahl der grösseren Städte in den Vereinigten Staaten sich seines Produktes zur öffentlichen Beleuchtung bedient. Erst zu Anfang der achtziger Jahre dieses Jahrhunderts, in Deutschland speziell auf das Betreiben J. Quaglio's und seit

---

[1]) Jobard verkaufte nicht nur das Benutzungs-, sondern auch das Urheberrecht an seiner Erfindung an Selligue, der mit grosser Rührigkeit die Einführung derselben betrieb und 1838 auch einen von der Societé d'encouragement für Verbesserungen der Gasbeleuchtung ausgesetzten Preis sowie die goldenen Medaillen derselben Gesellschaft und der Academie de l'Industrie dafür erhielt. 1839 jedoch wurde durch eine Kommission, zu der Thenard, Gay-Lussac, Brogniart, d'Arcet, Dumas, Payen u. A. zählten, der wahre Sachverhalt aufgeklärt und Jobard's Anspruch auf die geistige Urheberschaft festgestellt.

den sogen. „Frankfurter Versuchen“ (1881) von Schiele und Bunte an einem von Quaglio konstruirten Apparate, sowie durch die Thätigkeit der „Europäischen Wassergas-Aktien-Gesellschaft“ in Dortmund (Ingenieur E. Blass), erwachte und wuchs auch in Europa das Interesse an diesem für viele Zwecke trefflich brauchbaren Brennmaterial.

Darstellung. Die Reaktion zwischen Kohle und Wasserdampf, die nach der Gleichung:

$$C + H_2O = CO + H_2$$

verläuft und theoretisch zu einem, Wasserstoff und Kohlenoxyd zu gleichen Raumtheilen enthaltenden Gasgemische führt, lässt man in der Praxis nach zwei prinzipiell verschiedenen Methoden vor sich gehen:

1. unter Anwendung geschlossener Retorten, in denen man das kohlenstoffhaltige Material durch eine besondere Feuerung von aussen erhitzt und durch zugeführten Wasserdampf zersetzt. Diese Anordnung erlaubt einen kontinuirlichen Betrieb;

2. in Generatoren, innerhalb deren durch Verbrennung eines Theiles der Kohle der Rest auf die für die Reaktion erforderliche Temperatur (von 1000 bis 1200°) gebracht wird, um dann mit Wasserdampf zu reagiren. Die Arbeit zerfällt hier demnach in zwei Phasen, das „Heissblasen“ der Beschickung unter Zufuhr von atmosphärischer Luft und das „Gasmachen“ unter Abschluss der Luft und Einleitung von Wasserdampf, welche beiden Operationen sich dauernd abzuwechseln haben. Um auch hier zu einer kontinuirlichen Gasentwickelung zu kommen, muss man also zwei Apparate aufstellen, die sich in umgekehrter Phase befinden.

Das erstere System ist das ältere und jetzt nur noch in geringer Uebung; zur Versinnlichung dieser Arbeitsweise diene der unter Fig. 177 nach Shelton abgebildete Apparat, den J. M. Sanders im Jahre 1858 für die erste Wassergasanlage in den Vereinigten Staaten errichtete. Die **L**-förmige gusseiserne Retorte *A* wurde mit Holzkohle gefüllt und in einer gewöhnlichen Ofenfeuerung auf hohe Temperatur erhitzt, dann von *E* aus überhitzter Wasserdampf eingeführt, der sich beim Abwärtssteigen mit dem Kohlenstoff unter Bildung nicht leuchtenden Wassergases zerlegte. Zur Karburirung desselben für Beleuchtungszwecke liess man geschmolzenes Harz in die Retorte, aus der das gasförmige Gemisch durch Steigrohr *F* in die Vorlage gelangte. Doch war das Gas ein sehr unvollkommenes Beleuchtungsmaterial, weil die nicht „fixirten“ Oeldämpfe sich bald wieder niederschlugen und das Gas so an Leuchtkraft verlor.

Andere Apparate dieses Systems gaben Gwynne-Harris, Salisbury, Jerzmanowsky u. A. an.

Im Generatorprozess macht man entweder nicht leuchtendes Wassergas, das nach Bedarf in besonderem Apparat mit besonderer Feuerung karburirt werden kann, oder man verwendet einen einzigen Apparat mit einer Feuerung, in welchem das Gas erzeugt, karburirt und permanent gemacht wird. Typus der ersteren Art ist der Apparat von Tessié du Motay, welchem das Verdienst gebührt, das Prinzip des Generatorprozesses in die Wassergasfabrikation eingeführt und derselben dadurch den Weg zu ihrer späteren Ausbreitung gewiesen zu haben. Andere Formen der Ausführung fanden dann Wilkinson,

Jerzmanowsky, Hanlon und Johnson u. A. Wir beschreiben nach v. Langer den von der Europäischen Wassergas-Aktien-Gesellschaft konstruirten Apparat, der auf den Eisenwerken von Schulz, Knaudt & Co. in Essen sowie zu Witkowitz im Betriebe ist und als der jetzige deutsche Typ bezeichnet wird.

Der durch Schieberventil *V* (Fig. 178) regelbare Dampf tritt bei *D* in den mit Cokes gefüllten Generator, das gebildete Wassergas wird unten aus dem Generator abgeleitet, wo demselben die Verbrennungsluft zugeführt wird. Hierbei könnte die Gefahr eintreten, dass mit dem Wassergas auch Luft in den Scrubber und Generator geblasen wird, die, sobald der Windschieber nicht gut schliesst, mit dem Wassergase nach *A* gelangen könnte, so lange das Wassergas dort nicht eine höhere Pressung besitzt, als die Luft in der Windleitung, was zu Anfang und zu Ende des Gasmachens der Fall ist. Während der übrigen Zeit der Gaserzeugung würde das Wassergas vermöge Ueberdrucks in

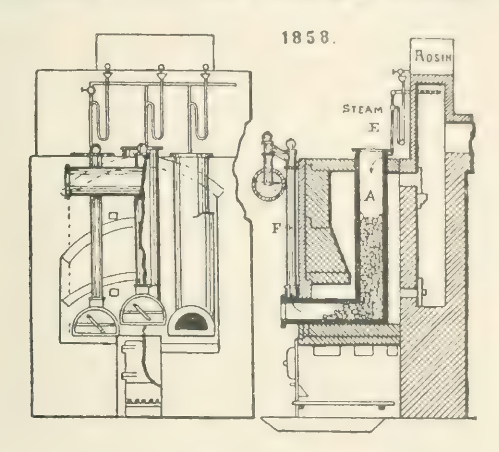


Fig. 177. Sanders' Wassergasapparat.

die Windleitung treten und dort ein explosives Gemenge bilden, das in den anderen Generator geblasen, die schlimmste Explosion hervorrufen müsste. Zur Vermeidung beider Fälle ist der wassergekühlte Schieber *S* angeordnet, welcher den Windkanal stets absperrt, sobald der Gaskanal offen ist und umgekehrt. Unterhalb der Windeinströmung *W* ist in die Windleitung eine Drosselklappe *d* eingebaut, welche geschlossen wird sobald der Schieber den Gaskanal öffnet. Dadurch ist der Wind doppelt abgesperrt und genügende Sicherheit vorhanden, um mit hoher Windpressung arbeiten zu können. Werden die Schieberflächen undicht, so kann beim Umsteuern eine Mischung von Luft und Gas eintreten, welche sodann sofort bei den Oeffnungen *a* herausexplodirt.

Damit die Schlacke leicht entfernt werden kann, ist dem Generator ein Kühlring *K* beigegeben, an welchem sich dieselbe ansetzt. Da die Flächen des Kühlrings durch frisch zufliessendes Wasser kalt gehalten werden, ist die Schlacke hier leicht abzulösen. Dieselbe wird durch vier Mortonthüren entfernt. Die Brennstoffsäule bildet unterhalb des Kühlringes einen Kegel und lässt den ringförmigen Raum *A* frei, wodurch während des Warmblasens eine gleichmässige Windvertheilung

eintritt. Wird Wassergas erzeugt, so tritt dieses in den Raum A ebenfalls gleichmässig ein und erhält den Druck konstant. Während des Warmblasens ist der Obertheil des wassergekühlten Schiebers so gestellt,

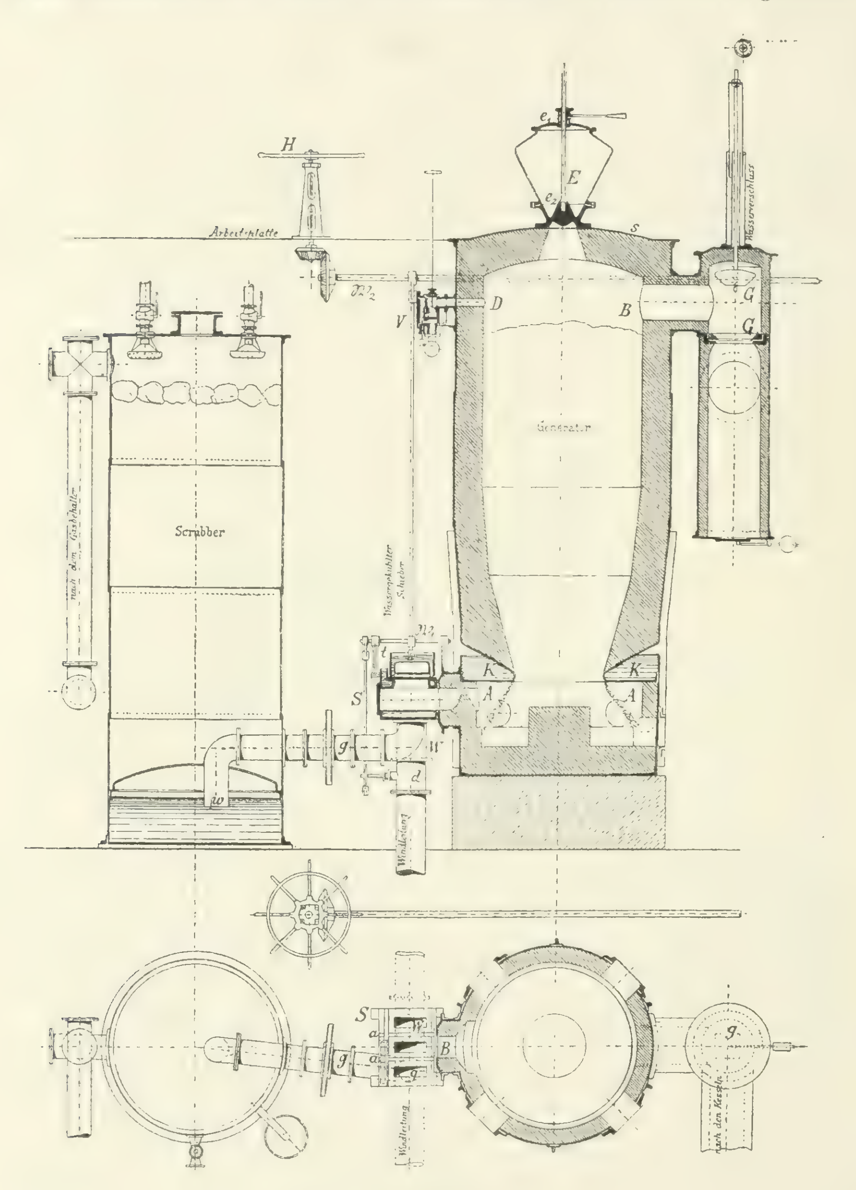


Fig. 178. Apparat der Europäischen Wassergas.-A.-G.

dass der Windkanal mit dem Generator verbunden ist, die Drosselklappe d ist offen, ebenso das Generatorgasventil G; geschlossen ist das Gasausströmungskanal g in den Scrubber und das Schieberventil V. Während des Gasmachens ist geschlossen G und d; der Obertheil des

wassergekühlten Schiebers schliesst den Windkanal und stellt die Verbindung vom Generator zum Scrubber her; V ist geöffnet. Die Verbindung zwischen Gasometer und Generator ist sodann nur durch den Wasserverschluss w im Scrubber, welcher 100 mm beträgt, gestört.

Auf dem Schieber S sind zwei Ständer t aufgeschraubt, in denen eine Welle W_1 gelagert ist. Dieselbe steht mit der Steuerwelle W_2 in Verbindung. Die auf W_1 befindlichen Hebel bewegen den Obertheil von S, besorgen das Oeffnen und Schliessen von d und des Schiebers in V. Ein auf W_2 aufgekeilter Hebel besorgt das Oeffnen und Schliessen des Generatorgasventils. W_2 wird durch Handrad H gedreht. Die Anordnung ist so getroffen, dass durch die Drehung von H nach einer Seite der Obertheil von S den Windkanal schliesst, den Gaskanal öffnet. Gleichzeitig wird d und G geschlossen, der Schieber von V geöffnet. Durch Drehung nach der anderen Seite wird der Obertheil von S den Gaskanal schliessen, den Windkanal öffnen, gleichzeitig wird d und G geöffnet, der Schieber von V geschlossen. Der Arbeiter hat somit nur H entsprechend zu drehen, um den Apparat entweder auf „Gasmachen" oder auf „Warmblasen" zu stellen. Durch irgend eine Unvorsichtigkeit von Seiten des Arbeiters kann kein Unglück geschehen. Der Fülltrichter E ist so eingerichtet, dass wenn e_1 geöffnet ist, e_2 zu bleibt; wird e_1 geschlossen, so kann e_2 geöffnet werden. Es tritt also bei jedesmaligem Entleeren des Fülltrichters nur so viel Generatorgas ins Freie, als die Füllbirne fasst.

Der Druck wird, in Millimeter Wassersäule, gehalten auf:

	Generator		Scrubber	
	oben	unten Gasometerdruck	oben	unten
Warmblasen	180	400	120	120
Gasmachen	700	600	250	250

Während des Gasmachens wird der Druck durch das Ventil von V, dessen Handrad auf dem Arbeitsplateau sich befindet, vom Arbeiter regulirt.

Um den Generator in Betrieb zu setzen, werden in denselben auf Holzfeuer etwa 700 kg Cokes gefüllt, worauf sofort mit etwa 50 mm Pressung (im Raume A gemessen) geblasen wird. Es wird rasch weiter beschickt und im selben Verhältniss wie die Brennstoffsäule höher wird, auch der Winddruck gesteigert. Sind die Generatoren gefüllt, was in ca. 1½ Stunden der Fall ist, so muss die Windpressung bereits 400 mm Wassersäule betragen. Die entwickelten Generatorgase sind vorerst schlecht und mit Luft gemengt. Sobald sie die nöthige Qualität erlangt haben, entzünden sie sich an dem Kohlenfeuer auf den Rosten der Kessel, wohin man sie leitet, um sie zur Heizung zu verwerthen. Sobald nach Füllung der Generatoren die Schieber, welche die Leitung zum Gasometer absperren, geöffnet sind, kann mit der Wassergaserzeugung begonnen werden. Dann wird abwechselnd 5 Minuten Gas gemacht, d. h. Dampf eingeblasen, und 10 Minuten warmgeblasen, d. h. Wind eingeblasen.

Zwei solche Generatoren von je 10 cbm Inhalt lieferten in Witkowitz an einem Tage aus 24 160 kg Cokes 17 760 cbm Wassergas.

Der bei Schulz, Knaudt & Co. aufgestellte Apparat giebt nach Blass (D. **265**. 514) stündlich 250 bis 300 cbm Wassergas und brauchte

im Durchschnitt zur Erzeugung von 1 cbm Wassergas 1 kg Kohlenstoff in Form von 1,2 kg Cokes. Das Gas setzte sich zusammen:

	Ungereinigt	Gereinigt
Wasserstoff	49,2	49,5
Kohlenoxyd	42,3	41,2
Kohlensäure	3,2	4,0
Stickstoff	4,8	5,3
Schwefelwasserstoff	0,5	—
Siliciumwasserstoff	Spur	—

Daneben werden noch 4 cbm Generatorgas erhalten mit

Kohlensäure . . .	2,0	Wasserstoff . . .	2,0
Kohlenoxyd	28,0	Stickstoff	68,0

Der erste direkt auf leuchtendes Wassergas arbeitende Generatorapparat wurde im Jahre 1875 von T. S. C. Lowe konstruirt, der

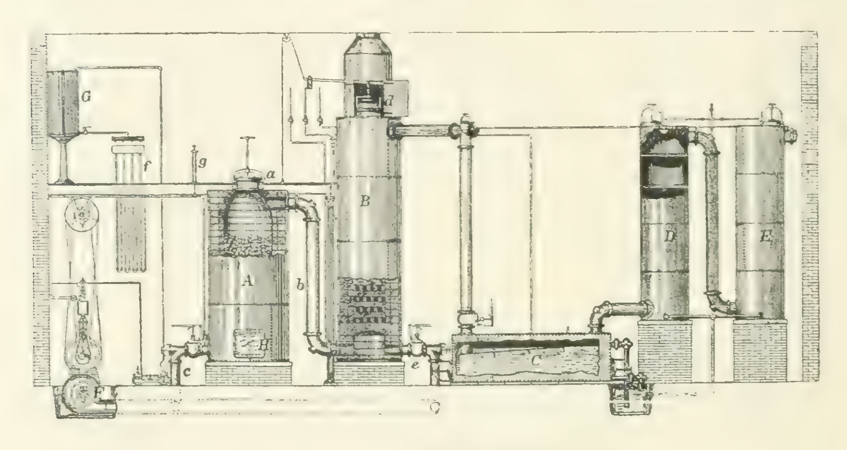


Fig. 179. Lowe's Wassergasapparat.

um die Einführung des Generatorprozesses in die Praxis und seine Verbindung mit der Oelgasbereitung sich die grössten Verdienste erwarb. Das Prinzip seines Apparats und der später entstandenen Formen von Granger, Hanlon und Leadley, van Steenburg, Loomis u. A. beruht darauf, die beim Heissblasen des Generators gebildete Wärme in einem Regenerator aufzuspeichern und damit das beim Gasmachen entstehende Gemisch von Wassergas und Oeldämpfen durch Umwandelung der letzteren in Oelgas zu fixiren.

Fig. 179 zeigt Lowe's Apparat nach Hempel. Derselbe besteht aus dem Generator *A*, einem schmiedeeisernen Cylinder, der im Innern mit feuerfesten Steinen ausgesetzt ist, und dem ebenfalls schmiedeeisernen Ueberhitzer *B*, der im Innern ein Gitterwerk von feuerfesten Steinen nach Art der Regeneratoren enthält. An diesen schliesst sich ein einfacher Waschkasten *C* mit zwei Waschthürmen *D* und *E*, in welchen das Gas mit Wasser gereinigt wird.

Der Generator wird mit Anthracitkohle durch die Beschickungsöffnung *a* gefüllt und dann mittelst eines Ventilators *F* durch das Rohr *c* zur Weissgluth angeblasen; im Anfange entweichen die Ver-

brennungsgase einfach durch die schmiedeeisernen, im Innern mit Chamottefüllung versehenen Verbindungsrohre *b* nach dem Regenerator und von da durch das geöffnete Ventil *d* nach einem Abzug ins Freie. Ist die Temperatur im Generator so hoch gestiegen, dass sich Schweelgas in demselben entwickelt, so dass also der entweichende Gasstrom aus Kohlenoxyd, Kohlensäure und Stickstoff besteht, so öffnet man das mit dem Ventilator in Verbindung stehende Ventil *e* und bringt dadurch das Schweelgas im Ueberhitzer zur Verbrennung. Nach etwa 10 bis 15 Minuten ist der im Generator befindliche Anthracit zum vollen Weissglühen erhitzt, der Ueberhitzer ist bis oben hinauf so stark glühend, dass selbst die am Ventil *d* sichtbaren Chamottesteine ziemlich hellroth glühen. Ist dieser Punkt erreicht, so werden die Ventile *c*, *e*, *d* geschlossen und die Ventile *g* und *h* geöffnet. Es tritt dann durch *g* unter den Generator Wasserdampf, und aus dem Naphtareservoir *G* durch eine ganze Anzahl Vertheilungsrohre *f* in den oberen Theil des Generators Naphta ein. Der Wasserdampf zerlegt sich in Kohlenoxyd und Wasserstoff, denen etwas Kohlensäure beigemischt ist, das weissglühende Gasgemisch kommt mit der Naphta in Berührung, die dadurch verdampft und im Ueberhitzer zerlegt wird. Durch passende Regulirung des Dampf- und Naphtazuflusses wird sofort ein stark leuchtendes Gas gebildet, das nur einer ganz geringen Reinigung in ein Paar einfachen Waschapparaten bedarf, um fertig für die Verwendung zu sein.

Während des Gasmachens lässt man den Ventilator langsamer laufen, hält ihn aber nicht an, sondern lässt durch ganz kleine Löcher, welche sich in der Windleitung vor den Ventilen *c* und *e* befinden, einen schwachen Luftstrom austreten; dies hat den grossen Vortheil, dass im Falle des Undichtwerdens der Ventile sich die Rohre nie mit Gasen füllen können, die später Veranlassung zu Explosionen bieten könnten. Nach 15 bis 20 Minuten wird das Gasmachen unterbrochen, der Generator vom Mannloch aus mit frischem Anthracit beschickt, dann die Ventile umgestellt und der beschriebene Prozess wiederholt. Alle 12 oder 6 Stunden reinigt man den Generator, der zu diesem Zwecke unten drei Oeffnungen *H* hat, die gestatten, dass man zu dem aus Chamottesteinen hergestellten Rost mit Brechstangen leicht zukommen kann. Man arbeitet dabei so, dass man absichtlich die Anthracitkohle nicht vollständig zu Schlacke verbrennt, vielmehr stark kohlehaltige Rückstände herauszieht, die unter dem Dampfkessel vollständig verbrannt werden. Das hat den grossen Vortheil, dass ein Zusammenschmelzen des Rostes vermieden wird, was die Arbeit des Reinigens sehr erleichtert.

Eine andere Form des gleichen Apparats mit zwei Ueberhitzern (Fig. 180) beschreibt Lunge, der ihn 1893 in der Gasanstalt der 21st Street in New-York in Thätigkeit sah. Der Generator *A*, in den bei Anthracitbeschickung abwechselnd 10 Minuten lang Luft (Heissblasen) und 10 Minuten lang Dampf (Kaltblasen) eingeblasen wird, ist 4 m hoch und sein Mannloch ragt durch die obere Arbeitssohle gerade heraus, so dass man die Beschickung sehr leicht vornehmen kann. Das Gas tritt oben in den ersten, mit Ziegeln ausgesetzten Ueberhitzer *B*, 4,2 m hoch, ein und tritt aus diesem in den zweiten 5,7 m hohen Ueberhitzer *C*, um diesen oben wieder zu verlassen. Die Verbindung beider

Ueberhitzer bedingt gründlichere „Fixirung“ der Leuchtbestandtheile und die grössere Höhe von *C* bewirkt, dass besserer Zug entsteht und beim Beschicken des Generators *A* das Gas nicht austritt und die Leute belästigt. So lange man heiss (also mit Luft) bläst, wird in *A* Generatorgas erzeugt, das man zur Entzündung bringt, und das nun *B* und *C* heizt; die abgehende Flamme gelangt aus *C* oben bei *a* in die Luft. Nach 10 Minuten wird die Luft abgestellt, *a* geschlossen und Dampf angestellt und 2 Minuten später lässt man in den ersten Ueberhitzer *B* das Karburirungsöl aus einer grösseren Anzahl von Vertheilungsröhren einfliessen; nach weiteren 8 Minuten geht man wieder zum Heissblasen über. Bei Cokes dauert das Heissblasen 6 Minuten, das Kaltblasen

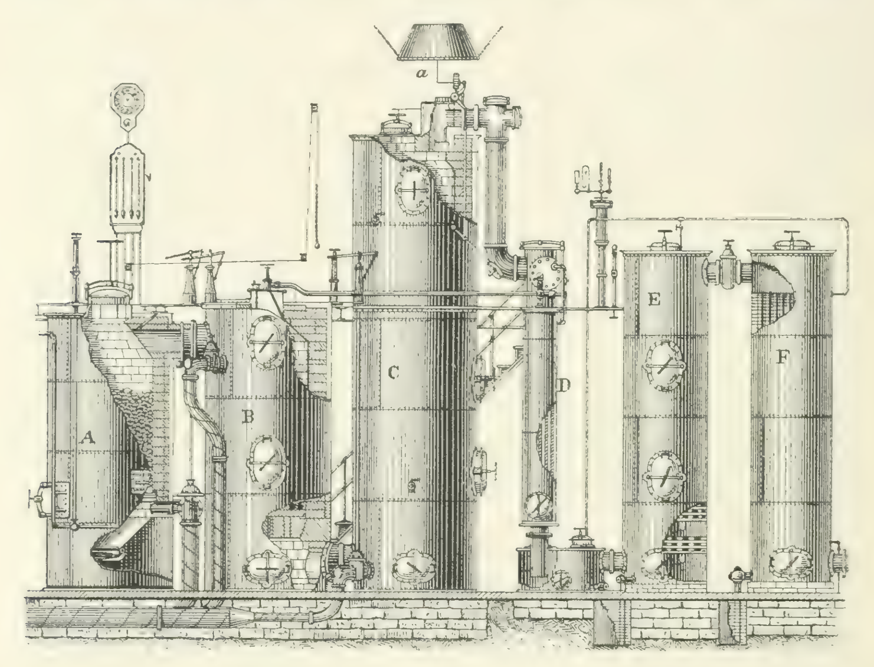


Fig. 180. New-Yorker Wassergasapparat.

8 Minuten. Ein grosser Vortheil des doppelten Ueberhitzers ist folgender. Da jeder der Cylinder *B* und *C* mit einem besonderen Lufteinlass für Verbrennung des Generatorgases versehen ist, kann man in beiden Cylindern verschiedene Temperaturen halten, die man durch 25 mm grosse, mit Glimmer verschlossene Gucklöcher in der Decke der Cylinder beobachten kann. Dies ist besonders wichtig bei der Anwendung von schwerem Gasöl, bei dem *B* nicht so heiss wie *C* gehen soll. Auf der Zeichnung befinden sich noch die Kühler *D* und *F* und der Wascher *E*, zuletzt folgt die gewöhnliche Kalkreinigung. Das Gas entweicht mit etwa 15 Kerzenstärken aus dem Generator und kommt in den Ueberhitzern auf 28 bis 30 Kerzen; es wird übrigens immer mit ein wenig Oelgas gemengt, um das Absetzen von Naphtalin zu verhindern.

Eine ähnliche Einrichtung, ebenfalls mit drei Cylindern, besitzen nach Goulden (J. Gasbel. **1892**. 26) die Lowe'schen Apparate der

Londoner Gaswerke zu Beckton. Hier stehen in einer Linie der Generator, in dem das nicht leuchtende Wassergas erzeugt, der Karburator, worin das angewandte Oel verflüchtigt und theilweise fixirt wird, und der Ueberhitzer, in den die Mischung beider gelangt, um daselbst vollständig fixirt zu werden. Die Gehäuse sind aus feuerfesten Steinen gebaut, Karburator und Ueberhitzer sind innen 5′ im Durchmesser, der Generator 6′6″. Ein ringförmiger Zwischenraum von etwa 2″ läuft zwischen der äusseren Hülle und dem Innenbau herum und ist mit Asbest oder ähnlichem nicht leitenden Material ausgefüllt. Karburator und Ueberhitzer sind mit feuerfesten Steinen ausgesetzt, etwa 1,5 bis 2″ von einander getrennt und in Reihen gestellt. Der Generator ist nahe an seiner Spitze mit dem Karburator durch ein gusseisernes Rohr verbunden, welches mit feuerfestem Thon ausgekleidet ist; durch ein ebensolches der Karburator mit dem Ueberhitzer, aber am Boden desselben. Am oberen Theile des Ueberhitzers befindet sich der Gasausgang mit einem Schieberventil, durch welchen beim Heissblasen des Apparats die Rauchgase entweichen. Der Gasauslass aus dem Ueberhitzer ist nach abwärts geführt in eine cylindrische geschlossene Vorlage mit Wasserverschluss und bildet den Mantel für eine Reihe von Röhren, welche durch ein ringförmiges Deckel- und Bodenstück verbunden sind, so dass auf diese Weise ein Oelwärmer gebildet wird. Das so erhitzte Oel wird an der Spitze des Karburators mittelst eines Zerstäubers vertheilt. Das Gas wird nach Verlassen der Vorlage gekühlt, von Theer gereinigt und gelangt dann in einen Zwischenbehälter, an dessen Auslass ein Exhaustor angebracht ist, der das Gas durch die Reiniger drückt. Die Primärluft wird in den Generator unter den Rost geblasen,

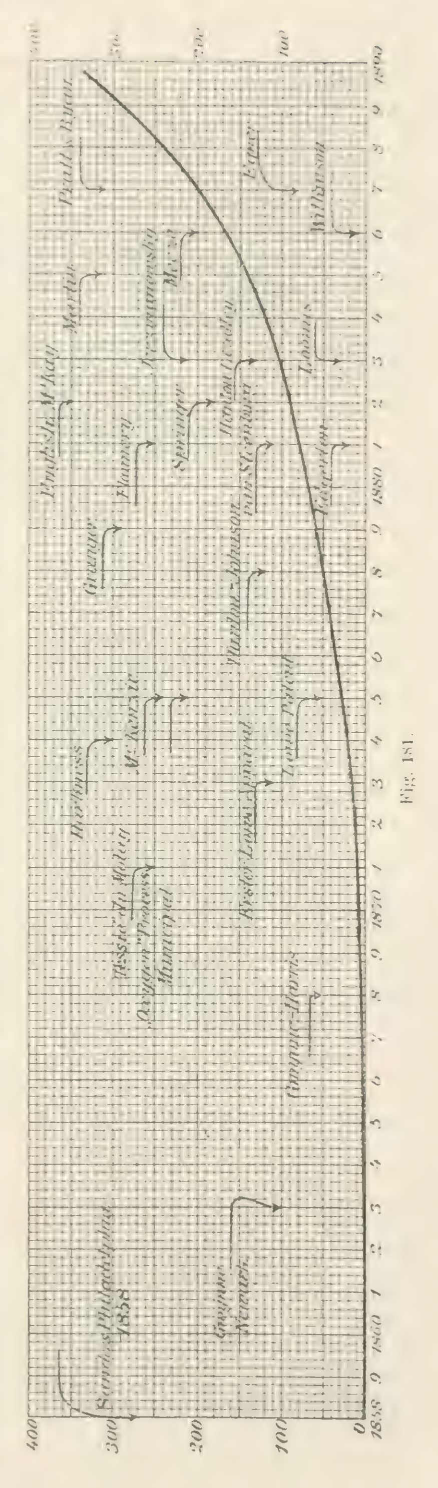


Fig. 181.

die Sekundärluft tritt an der Spitze des Karburators und am Boden des Ueberhitzers ein.

Die Anlage in Beckton ist in zwei Reihen von Apparaten neben einander erbaut, jeder für 500 000 cbm pro Tag. Das ermöglicht die Herstellung eines fortwährenden Gasstromes, indem ein Apparat heissgeblasen wird während der andere Gas liefert. Als Karburirungsmaterial dient ein Destillat aus russischem Erdöl vom spez. Gew. 0,860 und Entflammungspunkt von etwa 54° C., das pro Liter etwa 264 Kerzen giebt. Damit wurde karburirtes Wassergas von 29 1/2 Kerzen hergestellt, wobei 72,2 l Oel auf 100 cbm Gas verbraucht wurden.

Mit dem, äusserst einfach konstruirten, Wilkinson'schen Apparate den Dürre (Z. In. **1893**. 794) beschreibt, wurden täglich produzirt:

auf einer Anlage in Boston . . .	rund 113 000	cbm
„ „ „ „ New-York . .	„ 142 000	„
„ zwei Anlagen in Brooklyn . .	„ 100 000	„
„ einer Anlage in Hoboken . .	„ 14 000	„
„ „ „ „ Baltimore . .	„ 113 000	„
„ „ „ „ Washington .	„ 113 000	„
„ „ „ „ Milwaukee .	„ 85 000	„

Eigenschaften. Hempel (J. Gasbel. **1893**. 467) untersuchte das Gas an einem in Yonkers bei New-York betriebenen Lowe-Wassergasgenerator. Das Gasmachen dauerte 20 Minuten. Probe I wurde 2 Minuten nach dem Einblasen des Dampfes und Petroleums, Probe II nach 9 und Probe III nach 17 Minuten entnommen. Die Gase enthielten:

	I	II	III
Kohlensäure	3,8	3,3	3,0
Schwere Kohlenwasserstoffe .	13,1	25,1	24,6
Sauerstoff	0,6	—	0,2
Kohlenoxyd	25,7	18,3	18,8
Wasserstoff	31,8	28,1	26,5
Sumpfgas	20,8	21,7	23,2
Stickstoff	4,2	3,5	3,7

In vielen Gasanstalten wird das so bearbeitete Gas noch nachträglich von der Kohlensäure befreit, so dass dasselbe dann durchschnittlich wie folgt zusammengesetzt ist:

0,3—0,5 % Kohlensäure	27—28 % Kohlenoxyd	24—27 % Wasserstoff
15—14 „ Aethan	26—25 „ Methan	3—4 „ Stickstoff

Die Zusammensetzung verschiedener Wassergassorten zeigen die Zahlen der Tabelle auf S. 303.

Verwendung. Das Wassergas wird sowohl als Heiz-, wie als Beleuchtungsmittel benutzt. Die grosse Verbrennungswärme des enthaltenen Wasserstoffs, sowie die gegen Steinkohlen- und Generatorgas viel kleinere Flamme, mithin raschere Verbrennung, welche die Erzielung sehr hoher Temperaturen ermöglicht, der geringe Preis und die Einfachheit des Betriebes beim Wassergas machen dasselbe für technische Verwendungen, die grosse Hitze erfordern, besonders zum Schweissen und Schmelzen von Metallen, sehr geeignet. Andererseits bedingt der hohe Gehalt an Kohlenoxyd und die dadurch veranlasste hochgradige Giftigkeit in Verbindung mit der Geruchlosigkeit des Gases eine grosse Gefahr bei der Verwendung desselben. Und wenn man auch durch Anwendung stark riechender Zusätze, wie besonders einer 10 %igen alkoholischen Lösung von Aethylmercaptan, wovon 1/2 l zur „Parfümirung" von 35 000 cbm Wassergas genügt, die Geruchlosigkeit zu beseitigen vermag, ist doch die Einführung desselben zur Beleuchtung und in Wohnräume in Europa im All-

Zusammensetzung verschiedener Wassergassorten[1]).

	Wasserstoff	Methan	Schwere Kohlenwasserstoffe	Kohlenoxyd	Kohlensäure	Stickstoff	Sauerstoff	Untersucht von
Wassergas aus Anthracit (Amer.)	52,76	4,11	—	35,38	2,05	4,43	0,77	Quaglio[2])
			„Parafins" | „Illuminants"					
Lowe-Gas	34,548	21,699	0,869 | 12,828	25,233	3,402	1,408	Spuren	Morton
desgl.	24,08	26,35	15,1	27,5	0,5	3,38	—	W. u. E. Geyer
desgl.	27,09	25,82	14,05	28,98	0,3	3,88	0,4	„ „ „ „
			„Parafins" | „Illuminants"					
Munizipal-Gas (1877) New-York, Tessié du Motay	27,29	25,43	1,14 | 15,12	26,18	0,21	4,45	0,14	Morton
			Lichtgebende Theile					
desgl.	26,25	28,91	15,81	27,12	—	1,92	—	J. Gasbel. 1880. 677
			Schwere Kohlenwasserstoffe					
desgl. (1881)	28,3	26,6	15,6	25,2	3,1	1,2	—	Hempel
Granger-Wassergas	37,20	18,88	12,82	28,26	0,14	2,64	0,06	G. E. Moore
desgl.	35,88	20,95	15,43	23,58	0,30	3,85	0,01	„ „ „
		Leichte Kohlenwasserstoffe						
White Wassergas	47,39	27,02	10,55	14,86	—	—	—	Frankland
Leprince Wassergas	25,250	58,41	9,023	6,303	0,307	Spur	—	Verver[4])
Gillard's Platingas	94,08	0,38	Wasser 1,02	3,54	0,50	0,12	·	„
		Methan	Schwere Kohlenwasserstoffe					
Hanlon u. Leadley-Wassergas	42,8	11,6	6,3	31,3	2,6	5,4	—	Hempel[3])
van Steenburgh Gas	40,33	17,08	7,59	25,00	0,50	9,33	0,17	Lewes[5])
		Methan und gesättigte Kohlenwasserstoffe	Ungesätt. Kohlenwasserstoffe					
Lowe Gas	22,6	31,9	13,4	29,2	—	2,3	0,6	Thorne[6])
Lewes-Gas	40,77	29,20	14,21	15,15	—	0,54	0,13	„

[1]) Theilweise nach Geitel. — [2]) „Wassergas als Brennstoff der Zukunft". — [3]) J. Gasbel. **1887**. 530. — [4]) L'éclairage au gaz à l'eau à Narbonne et l'éclairage au gaz Leprince. Leide 1858. — [5]) Industries, **1890**. 306. — [6]) J. Gasbel. **1894**. 109.

gemeinen noch nicht gelungen. In den Vereinigten Staaten ist es aber auch für letztere Zwecke, sowohl unkarburirt für Glühlichtbeleuchtung (mit Fahnehjelm- oder Auer-Brennern), als auch karburirt mit den dort so leicht zu beschaffenden Erdölen in ausgedehntester Anwendung. Der für die erstgenannte Verwendungsart schädliche Gehalt des Wassergases an Eisenkohlenoxyd (FeCO), welches einen Absatz von Eisenoxyd auf den Glühkörpern entstehen lässt, kann nach Strache (J. Gasbel. **1894**. 43) leicht durch Erhitzen oder Waschen mit konz. Schwefelsäure beseitigt werden.

Nach Shelton befanden sich 1883 in 150 Städten der Verein. Staaten 1890 schon in 300, d. h. in 30 % aller damals überhaupt mit Gas beleuchteten Städte, Wassergasanlagen. Von den damals vorhandenen über 350 Anlagen arbeiteten

nach dem Retortenprozess	9
„ „ Generatorprozess mit getrennter Karburirung .	46
„ „ Generatorprozess mit gleichzeitiger Karburirung	312

Heute besteht die Hälfte des gesammten, für Beleuchtungszwecke in Nordamerika produzirten Gases aus Wassergas.

Das Diagramm auf Seite 301 (Fig. 181) lässt die Vermehrung der amerikanischen Wassergasanlagen mit fortschreitenden Jahren erkennen.

Literatur. Quaglio, Das Wassergas als Brennstoff der Zukunft (Wiesbaden 1880). — Naumann, Die Heizungsfrage mit besonderer Rücksicht auf Wassergaserzeugung und Wassergasheizung (Giessen **1881**). — Naumann und Pistor, Ueber Reduktion des Kohlendioxyds durch Kohle zu Kohlenoxyd. B. **18**. 1641. 2724. 2894. — Hempel, Studien über Gasbereitung. J. Gasbel. **1887**. 521. — Fischer, Wassergas, verglichen mit Leuchtgas und Generatorgas. Fischer's Z. ch. I. **1887**. 147. — Lunge, Die Werthschätzung des Wassergases. Ch. I. **1887**. 170. — v. Langer, Wassergas. Z. österr. Ingen.- u. Architekten-Vereins. **1887**. Heft 1. — Quaglio, Fortschritte in der Darstellung und Verwendung des Wassergases. Gewbfl. Sitzgsber. **1888**. 123. — Geitel, Das Wassergas und seine Verwendung in der Technik. (Glaser's Ann. f. Gewerbe und Bauwesen. 24—26). — Blass, Das Wassergas. St. E. **1886**. 3; Der Gastechniker. **1890**. 28. — Shelton, Wassergas für Beleuchtung sonst und jetzt. J. Gasbel. **1890**. 435, 456. — E. Schilling, Neuerungen auf dem Gebiete der Erzeugung und Verwendung des Steinkohlenleuchtgases (München 1892). — Hempel, Ueber Leuchtgasdarstellung in Amerika. J. Gasbel. **1893**. 465. — Dicke, Ueber Wassergas und dessen Verwendung. Ebenda S. 545. — Lunge, Die Wassergasfabrikation in New-York. Ang. Ch. **1894**. 137. — H. Strache, Das Wassergas und seine Verwendung zu Heizungs- und Beleuchtungszwecken. Vortrag in d. Versammlung der chemisch-physikal. Gesellsch. in Wien, geh. am 16. Mai 1893. J. Gasbel. **1894**. 26, 41. — Derselbe, Das Wassergas, seine Herstellung und Verwendbarkeit (Leipzig und Wien 1896).

Halbwassergas.

Ein zwischen dem Generator- und dem Wassergase in der Mitte stehendes Heizgas, welches durch seinen höheren Gehalt an brennbarem Wasserstoff vor jenem, durch die kontinuirliche Arbeitsweise vor diesem sich auszeichnet, entsteht, wenn man zu der glühenden Brennstoffbeschickung im Generator Luft und Wasserdampf gemischt einführt. Dieses Verfahren, welches auch schon bei den nass betriebenen Generatoren zu Grunde liegt (vergl. Lürmann, D. **195.** 254; St. E. **1892.** 477), wurde durch die Konstruktion des ersten geeigneten Apparats von Dowson (D. R. P. 27165 aus **1887**) in die Praxis eingeführt und das Erzeugniss desselben geht daher vielfach auch unter dem Namen des „Dowsongases"; Fischer schlug für das Gas, zu dessen Herstellung der ursprüngliche Dowson'sche Apparat kaum noch benutzt wird, die Bezeichnung „Mischgas" vor (ang. Ch. **1891.** 693), der Name „Halbwassergas" rührt von Lunge (ang. Ch. **1888.** 462) her, auch als „Generatorwassergas" wird es vielfach bezeichnet.

Zur Herstellung dieses Gases existirt eine grössere Anzahl im Prinzipe gleicher und nur in Einzelheiten sich unterscheidender Apparate, von denen wir in Fig. 182 den der Firma H. Hirzel in Plagwitz-Leipzig abbilden. Derselbe besteht aus:

dem eigentlichen Gasgenerator *A* nebst Abzugsrohr mit Dreiwegehahn für das Gas und einer leicht verschliessbaren Füllvorrichtung. Der Dreiwegehahn dient dazu, die beim Anheizen oder Abstellen des Generators sich entwickelnden Gase nach aussen oder nach einem Schornstein ableiten zu können, die Füllvorrichtung gestattet, ohne Unterbrechung oder Störung der Gasbildung frischen Brennstoff von oben in den Generator nachzufüllen;

dem Dampfkesselchen *B*, das den erforderlichen Dampf liefert zur Speisung des Dampfstrahlapparates *C*, durch welchen dem Generator der zur Wassergasbildung nöthige Dampf und die zur Verbrennung nöthige Luft zugeführt wird;

dem Gaskühler und Reiniger *E*, nach welchem das aus dem Generator abgehende Gas strömt, nachdem es vorher eine Hydraulik passirt hat, und in welchem eine Abkühlung, nöthigenfalls auch eine Waschung und Reinigung des Gases stattfindet;

dem Gasbehälter und Regulator *F*, welcher das aus *E* kommende Gas aufnimmt und zu der oder den Konsumstellen ableitet. Der Gas-

behälter hat nur einen geringen Inhalt, je nach Erforderniss von wenigen hundert Liter bis zu höchstens 5 cbm; er wirkt insoferne selbstthätig regulirend auf die Gasbildung ein, als er, je nachdem er sich mehr oder weniger mit Gas füllt und dementsprechend steigt oder fällt, das in dem Dampfrohr zwischen *B* und *A* angebrachte Regulirdampfventil *g* etwas mehr schliesst oder öffnet. Hiernach ist die Zuströmung von Dampf und Luft zum Generator, also auch die Gasbildung, um so stärker je tiefer, um so schwächer je höher der Gasbehälter steht. Bei gefülltem Gasbehälter ist *g* ganz geschlossen und es kann sich kein Gas mehr bilden.

Bei der Darstellung dieses Gases bleibt die gasbildende Kohlenschicht, wenn Wasserdampf und Luft in richtigem Maasse und ent-

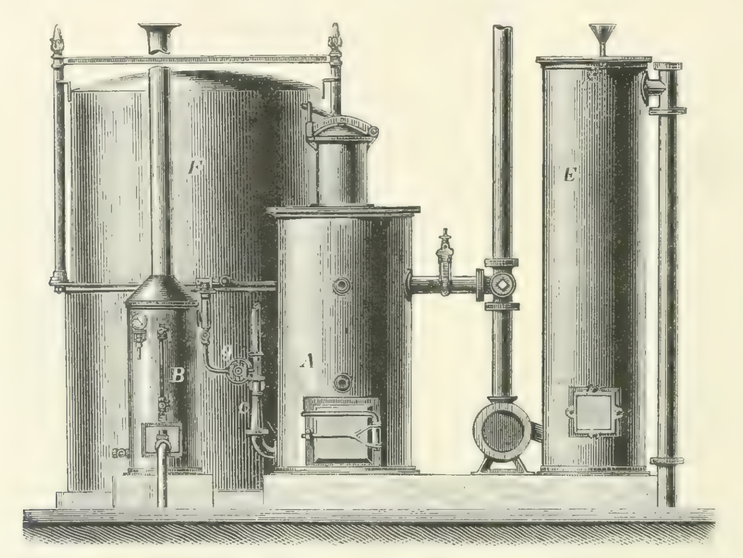


Fig. 182. Hirzel's Halbwassergasapparat.

sprechend regulirtem Verhältnisse zuströmen, fortdauernd glühend, weil durch die Verbrennung eines Theils der Kohle im Sauerstoff der zugeführten Luft diejenige Wärme immer ersetzt wird, die der Wasserdampf zur Wassergasbildung verbraucht. Man kann daher nach diesem Verfahren mit ein und derselben Kohlenschicht, die nur immer durch Nachfüllen von oben in der erforderlichen Höhe zu halten ist, kontinuirlich Gas erzeugen, und zwar in so einfacher Weise, dass sich die Darstellung auch schon in kleinem Maassstabe vortheilhaft erweist.

Als Material kann jeder Brennstoff, der beim Verbrennen nicht zusammenbackt, dienen; besonders geeignet sind Anthracit und Cokes, brauchbar für einzelne Verwendungen sind auch Braunkohlen, Torf, Holzabfälle, Spreu u. dergl.

Sollen Heizungen mit dem Gase unterhalten werden, so benutzt man Cokes als Brennstoff und lässt das Gas durch den Kühler *E* und den Gasbehälter *F* streichen, wenn die Feuerherde entfernt vom Generator stehen und ein von Kohlenwasserstoffen und Theer möglichst freies Gas erfordern. Sind dagegen grössere Feuerherde mit dem Gase

zu speisen, so stellt man den Generator so nahe als möglich zu dem oder den Feuerherden und leitet das aus dem Generator entweichende Gas direkt zu den Feuerherden; dann braucht man keinen Apparat *E* und kann mit jeder Art von Braunkohlen, Torf, Holzabfällen etc. heizen.

Solche Gase zeigten die Zusammensetzung (nach Kosmann, Muspratt 4. Aufl. 4. 655):

	Wasserstoff	Methan	Kohlenoxyd	Kohlensäure	Stickstoff
Dowson-Gas nach Zulkowski[1])	18,70	0,31	25,07	6,57	48,98
Dowson-Gas nach Fischer .	18,4	0,6	26,8	7,2	47,00
Wilson-Gas nach Zulkowski[1])	11,55	1,45	26,89	4,00	56,11
Wilson-Gas nach Rössler .	18,00	—	18,00	4,00	68,00

Dieses Gas, welches vor dem Leuchtgase den Vorzug der grossen Billigkeit und der russlosen Verbrennung und vor dem gewöhnlichen Generatorgase den einer grösseren Heizkraft besitzt, hat ganz besonders als Kraftgas, zur Bethätigung von Gasmotoren eine ausserordentliche Verbreitung erlangt und wird ausserdem zum Heizen, Löthen, Kochen etc. vielfach angewendet.

Literatur. Böcking und Teichmann, Z. Ing. **1887**. 1007. — F. Fischer, Taschenbuch für Feuerungstechniker (Stuttgart 1893). — E. Schilling, Dowson-Gas. J. Gasbel. **1889**. 424. — Ueber den Betrieb von Gasmaschinen mit Dowson-Gas. D. **271**. 582. — H. Trillich, Ang. Ch. **1893**. 286 und Bayer. Ind.-G.

[1]) Nach Techn. Blätter **1890**. 18 in B. H. Z. **1890**. 359.

Acetylen.

Geschichtliches. Im Jahre 1836 erhielt Davy (A. **23**. 144) als Nebenprodukt der Darstellung von metallischem Kalium aus Potasche und Kohle eine schwarze Masse, die bei der Einwirkung von Wasser ein Gas von eigenthümlich unangenehmem Geruche, damals noch in unreinem Zustande, entstehen liess. Später wurde das Auftreten desselben noch bei den verschiedensten anderen Reaktionen, bei der Einwirkung des elektrischen Funkens auf Aethylen und die Dämpfe von Alkohol und Aether (Perrot, Quet), sowie als ein Bestandtheil des Leuchtgases (Torrey, Böttger u. A.) beobachtet. Rein dargestellt und genauer untersucht, auch benannt, wurde es zuerst von Berthelot (A. chim. phys. [3.] **57**. 82; [3.] **67**. 52; [4.] **9**. 413, **13**. 143), der es durch Zersetzung des Aethylens, sowie des Dampfes von Aethyl- und Methylalkohol, von Aether und Aldehyd in rothglühenden Röhren und durch die Einwirkung des elektrischen Stromes auf Methan erzeugte, dem auch die direkte Synthese des Gases aus seinen Elementen nach der Gleichung

$$2\,C + H_2 = C_2H_2$$

gelang, indem er zwischen zwei Kohlenspitzen in Wasserstoffatmosphäre elektrische Funken überspringen liess. Andere Wege der Entstehung von Acetylen, die im Laufe der Jahre bekannt wurden, sind: die von Wöhler 1862 (A. **124**. 220) aufgefundene Zersetzung von Calciumcarbid (aus Zinkcalcium und Kohle) mit Wasser; die Zersetzung von Monobromäthylen (C_2H_3Br) und Dibromäthan ($C_2H_4Br_2$) durch alkoholisches Kali (Sawitsch); von Chloroform durch Kupfer oder Natrium (Fittig), sowie von Bromoform durch Silber oder Zinkstaub (Cazeneuve); die Elektrolyse von fumar- und maleïnsaurem Alkali (Kekulé); die Einwirkung von Wasser auf das — aus Baryumamalgam und Retortenkohle oder aus Baryumkarbonat, Magnesium und Holzkohle durch Erhitzen dargestellte — Baryumcarbid (Maquenne); die unvollkommene Verbrennung des Leuchtgases (Rieth) etc. Eine über das rein wissenschaftliche Interesse hinausgehende Bedeutung erhielt das Acetylen aber erst nachdem im Jahre 1893 ziemlich gleichzeitig Henry Moissan in Paris und Thomas L. Willson in Spray, North-Carolina, gefunden hatten, dass das Calciumcarbid durch die Hitze des elektrischen Stromes aus einem Gemisch von Kalk und Kohle in grossen Mengen dargestellt werden kann und so ein billiges Rohmaterial für das beim Zusatz von Wasser auf einfachem Wege daraus entstehende Acetylengas zu liefern vermag.

Eigenschaften. Das Acetylen C_2H_2 bildet bei gewöhnlichem Drucke ein farbloses Gas vom spez. Gew. 0,91, welches, nach den üblichen Darstellungsmethoden erhalten, einen höchst unangenehmen, vollständig gereinigt einen angenehm ätherischen Geruch besitzt. Angezündet brennt es mit stark russender und hell leuchtender Flamme. Durch einen Druck von 21,5 Atm. bei 0° (Ansdell, Ch. N. **40**. 136) oder von 48 Atm. bei —1° (Cailletet, C. r. **85**. 851) wird es zu einer leicht beweglichen, das Licht stark brechenden Flüssigkeit verdichtet, die das spez. Gew. 0,451 bei 0° besitzt und — gleich der Kohlensäure — beim freiwilligen Verdampfen so viel Wärme absorbirt, dass der flüssige Rest schneeartig fest wird.

Zur Lösung von 1 Vol. des Gases sind erforderlich:

1,1 Vol. Wasser,
6 Vol. Alkohol oder
20 Vol. gesättigte Kochsalzlösung.

Da das Acetylen ebenso wie das Calciumcarbid, aus dem es entsteht, eine stark endothermische Verbindung ist (es enthält ca. 61000 Wärmeeinheiten gebunden), so ist es sehr zersetzlich und zerfällt leicht in seine Elemente, Wasserstoffgas und einen sehr fein vertheilten Kohlenstaub, wobei eine eben so grosse Wärmemenge frei wird, wie bei der Verbrennung des gleichen Vol. Wasserstoff unter Bildung von Wasserdampf. Diese Zersetzung pflanzt sich nach Berthelot und Vieille (C. r. **123**. 523), wenn sie in reinem Acetylengas durch den elektrischen Funken, eine Knallquecksilberpatrone oder ähnliche Zündvorrichtung hervorgerufen wird, nicht über die nächste Umgebung hinaus fort, so lange das Gas nur unter Atmosphärendruck steht, und erst, wenn der Druck über 2 Atmosphären hinausgeht, theilt sich die an einer Stelle eingeleitete Zersetzung explosionsartig der ganzen Masse mit. Viel stärker und gleich der Zersetzung von eigentlichen Sprengstoffen ist die Explosion des verflüssigten Acetylens, wie sie entstehen kann bei der Zufuhr von zu wenig Wasser zum Calciumcarbid bei der Darstellung des Acetylens, wodurch einzelne Parthien zum Glühen kommen können, oder bei plötzlicher Kompression oder Druckverminderung in den das flüssige Acetylen enthaltenden Gefässen, oder endlich, wenn durch starken Stoss von aussen ein Gefäss bricht und ein bei der Reibung der metallischen Bruchstücke an einander entstehender Funke das explosive Gemisch des entweichenden Acetylens mit Luft entzündet.

Für das Gemisch von Acetylengas mit atmosphärischer Luft beginnt die Explosivität bei dem Verhältniss von

	1 Vol.	Acetylen	auf	1,25 Vol.	Luft,	
erreicht bei	1 „	„	„	12 „	„	ihr Maximum und
endigt bei	1 „	„	„	20 „	„	

Das Maximum der Explosivität von Steinkohlengas liegt bei einem Mischungsverhältniss mit dem 6fachen, von Wassergas mit dem gleichen Luftvolumen. Den Explosionsdruck von Acetylen mit dem 12fachen Luftvolumen bestimmte Lüpke (Elektrochem. Z. **1895**. 148) zu 12,71, mit dem 2½fachen Sauerstoffvolumen zu 41,9 Atmosphären.

Beim Einathmen wirkt das Acetylen einer älteren Angabe (Bistrow und Liebreich, B. **1**. 220) nach dadurch giftig, dass es dem Kohlenoxyd analog mit dem Hämoglobin des Blutes eine Verbindung eingeht. Dieselbe kann aber nur eine sehr lockere sein, da nach Frank und Weyl (Z. Ing. **1895**. 1063) Warmblüter in einer 9 % Acetylen haltenden Atmosphäre ohne Schaden zu verweilen vermögen. Auch (Brociner, C. r. **121**. 773) bestätigt, dass die Giftigkeit des Acetylens nicht mit der des Kohlenoxyds zu vergleichen sei; Gréhant (C. r. **121**. 564) fand eine Atmosphäre mit 20 % Acetylen noch respirabel und sah erst bei 40 % Vergiftungserscheinungen bei seinen Versuchsthieren auftreten. Freilich kann aus unreinem Material erhaltenes rohes Acetylen durch einen Gehalt an Sulfiden und Phosphiden schädlicher wirken.

Leitet man Acetylen in ammoniakalische Lösungen der Salze von Kupfer und Silber, so bilden sich Niederschläge, welche Acetylenverbindungen dieser Metalle darstellen. Nach Blochmann (A. **173**. 174) besitzen sie die Zusammensetzung $C_2Cu_2 + H_2O$ resp. $C_2Ag_2 + H_2O$ und können zum Nachweise der kleinsten Acetylenmengen in einem Gasgemisch dienen. Durch Schlag, Erschütterung oder Erhitzen auf 200° explodiren dieselben aufs heftigste. Solche Verbindungen sind auch beim Durchleiten von Steinkohlengas durch kupferhaltige Röhren vielfach erhalten worden; nach Lewes geht reines und trockenes Acetylen keine Verbindungen mit Metallen ein, während Bullier angiebt, dass zur Entstehung von Acetylenkupfer das Acetylen mit Kupferoxydulsalz und einem Ueberschusse von Ammoniak in Berührung kommen müsse.

Die Entzündungstemperatur des Acetylens liegt bei 480°, die bei der Verbrennung von 1 cbm entwickelte Wärmemenge beträgt nach Pintsch (Glaser's Ann. **36**. 193) 11500 W.-E. (auf flüss. Wasser ber.), während Fettgas (von 10 Atm. Druck) 11370, Berliner Steinkohlengas unter denselben Bedingungen 5420 W.-E. ergiebt.

Die Verbrennungstemperatur (der pyrometrische Wärmeeffekt) des reinen Acetylens beträgt 780°; für Gemische mit Wasserstoff steigt dieselbe nach Lewes:

für 90 Thle.	Acetylen und	10 Thle.	Wasserstoff	auf	896°
„ 80 „	„	„ 20 „	„	„	1000°
„ 10 „	„	„ 90 „	„	„	1700°

Le Chatelier (C. r. **121**. 1144) fand

für	7,74 Thle.	Acetylen mit	92,26 Thln.	Luft	2420°
„	12,20 „	„ „	87,80 „	„	2260°
„	17,37 „	„ „	82,63 „	„	2100°
und „	100 „	„ „	100 „	Sauerstoff	4000°.

Wird das, einem gewöhnlichen Gasbrenner entströmende Acetylen entzündet, so entsteht eine röthliche, stark rauchende Flamme, bei Anwendung sehr enger Oelgasbrenner und eines Druckes von ca. 60 mm Wassersäule wird die Flamme weiss und sehr hell leuchtend und entbehrt fast völlig den bei gewöhnlichen Gasflammen vorhandenen dunklen inneren Kegel. Ein Gemisch von 3 Vol. Acetylen und 2 Vol. Luft ist auch zum Verbrennen im gewöhnlichen Gasschnittbrenner geeignet.

In passenden Brennern verbrannt, ist zur Erzeugung von 1 Kerzenstunde nach Pintsch erforderlich:

von Acetylen	0,3 l
„ komprimirtem Oelgas . . .	3 „
„ Steinkohlengas	10—12 „
„ „ für Auerlicht .	ca. 2 „

Wie Pintsch fand, wird die Leuchtkraft von Oelgas durch Beimischung

von 5 % Acetylen um 20 %,
„ 10 % „ „ 50 % erhöht.

Mit einem Gemisch gleicher Volumina von Acetylen und einem Steinkohlengase von 14 Hfl. Stärke giebt nach Bueb (Ch. Z. **1895**. 671) ein Zweilochbrenner von 100 l stündlichem Konsum eine Flamme von 60 Hfl., bei 10 Vol. Acetylen und 90 Vol. des gleichen Steinkohlengases eine solche von 28 Hfl. Helligkeit.

Darstellung. Als Rohmaterial für das Acetylen wird allgemein das jetzt im Grossbetriebe hergestellte Calciumcarbid (vergl. d. Abschn. „Elektrochemie“) verwandt, welches mit Wasser sich nach der Gleichung

$$CaC_2 + 2H_2O = C_2H_2 + Ca(OH)_2$$

in Acetylen und Kalkhydrat umsetzt, unter Entwickelung einer Wärmemenge, welche auf 500 W.-E. für 1 kg Carbid sich beläuft und mit einer theoretischen Ausbeute von 340 l Acetylen pro kg reinen Carbids.

Zur Ausführung dieser Reaktion sind zahlreiche Apparate konstruirt, welche in verschiedener Weise das Ziel anstreben, die Zersetzung so vor sich gehen zu lassen, dass immer nur so viel Gas entsteht, als dem Bedarf entspricht und einer zu grossen Ansammlung von Gas ebenso wie einer gefährlichen Steigerung der Temperatur vorgebeugt wird. Nach den ihnen zu Grunde liegenden Prinzipien lassen sich diese Apparate eintheilen in solche, bei denen:

1. Wasser und Carbid in verschiedenen Gefässen enthalten sind, und das Wasser in regelbarer Menge zum Carbid tritt;

2. Wasser und Carbid im gleichen Raume sich befinden, aber ihre Berührung durch Veränderung des Flüssigkeitsniveaus oder der Stellung des Carbidgefässes regulirt wird;

3. beide Agentien in getrennten Räumen vorhanden sind und das Carbid dem im Ueberschusse vorhandenen Wasser nach Bedarf zugeführt werden kann.

Die Apparate erster Art benutzen dabei vielfach eine automatisch wirkende Verbindung zwischen dem Behälter für das entwickelte Gas und dem den Wassereintritt regulirenden Hahn, welcher bei fallendem Drucke weiter geöffnet, bei steigendem mehr geschlossen wird. Besondere Schwierigkeiten dieser Anordnung, bei der ein Ueberschuss von Carbid mit relativ wenig Wasser in Berührung kommt, liegen einerseits in der Gefahr zu starker Wärmeentwickelung, andererseits darin, dass das entstehende schlammige Kalkhydrat eine gewisse Wassermenge festhält, welche auch nach Abschluss des Wasserzutritts noch dauernd Acetylen aus dem vorhandenen Carbid entwickelt. Um dem letzteren Uebelstande abzuhelfen, hat man verschiedene Mittel vorgeschlagen, so die Imprägnirung des Carbids mit einer indifferenten Substanz, wie Paraffin, Stearin, Oel (Schneider) oder die Auflösung von Zucker in demselben, wodurch der Kalk in leicht löslichen Zuckerkalk übergeht (Serpollet und Létang).

Bei den Apparaten dritter Klasse bietet dagegen die Zerkleinerung des sehr harten und im pulverförmigen Zustande der Zersetzung durch die Luftfeuchtigkeit im höheren Grade unterliegenden Carbids Schwierigkeiten.

Von den Apparaten der erstgenannten Art seien hier erwähnt diejenigen von Ducretet und Lejeune und von Gabe; von der zweiten der von d'Arsonval, sowie der zur Beleuchtung von Pferdebahnwagen s. Z. in Paris in Gebrauch gewesene von Serpollet und Létang; von der dritten Klasse der besonders zur Erzeugung unter hohem Drucke stehenden Acetylens geeignete Apparat Bullier und der Apparat Pictet, in welchem durch eine Kühlschlange mit entsprechenden kalten Flüssigkeiten die Reaktionstemperatur auf beliebiger Tiefe von $+6^{0}$ bis -45^{0} gehalten werden kann.

Bezüglich weiterer Einzelheiten dieser und anderer Apparate sei auf die unten angeführten Spezialwerke, besonders das von Pellissier, hingewiesen.

Die Reinheit des so entwickelten Acetylens ist mehr oder weniger abhängig von der des verwandten Carbids. So führt ein Gehalt des letzteren an Phosphorcalcium zur Bildung von Phosphorwasserstoff, eine analoge Verbindung könnte auch Arsenwasserstoff geben; der im rohen Acetylen oft nachweisbare Schwefelwasserstoff wird von Bullier und Perrodil auf ursprünglich vorhandenes Aluminiumsulfid oder eine noch unbekannte Verbindung von Calcium, Kohlenstoff und Schwefel, und vorhandenes Ammoniak auf Stickstoffverbindungen der Schwermetalle zurückgeführt oder auf Stickstoff, der im Carbid occludirt ist (Pictet); ebenso denkt man an occludirten Sauerstoff, aus dem das Kohlenoxyd sich bilde. Freier Wasserstoff und niedere Kohlenwasserstoffe (Methan, Pentan) finden sich nach Pictet besonders, wenn die Temperatur im Zersetzungsgefäss nicht niedrig genug gehalten wurde.

Bei der Analyse von Acetylen fand Lewes 98% reines Gas und 2% Luft nebst Spuren von Schwefelwasserstoff; Dommer erhielt

Acetylen	98,10 %
Sauerstoff	1,18
Stickstoff	0,35
Schwefelwasserstoff	0,10
Wasserstoff	0,27
	100,00 %.

Pusch giebt an, in der aus 1 kg Carbid gewonnenen Gasmenge 63 ccm Phosphorwasserstoff gefunden zu haben. Die Analysen der Produkte, welche Giraud durch Zersetzung von Carbid mit der geringst möglichen Wassermenge erzielte, liessen neben Acetylen noch nachweisen:

	I.	II.	III.	IV.
	gr im cbm	gr im cbm	gr im cbm	gr im cbm
Phosphorwasserstoff . . .	0,825	1,715	1,072	0,477
Ammoniak	0,425	0,481	0,060	2,790
Schwefelwasserstoff . . .	—	—	—	1,342
	%	%	%	%
Stickstoff.	0,43	2,91	1,027	1,125
Kohlenoxyd	0,08	1,19	1,486	0,572

Von diesen Verunreinigungen sind der Schwefelwasserstoff sowie der Phosphorwasserstoff giftig, der letztere aber sowohl durch seine Selbstentzündlichkeit, als auch dadurch, dass man ihm — ebenso wie dem Ammoniak — die Begünstigung der Bildung der explosiven Kupferacetylenverbindung zuschreibt, gefährlich. Stickstoff und Kohlenoxyd würden bei der Verflüssigung des Gases hinderlich sein, woraus sich ergiebt, dass eine sorgfältige Reinigung vor jeder Art von Verwendung des Acetylengases ganz unerlässlich ist. Zu diesem Zwecke sind besonders sauere Metallsalzlösungen (Frank) vorgeschlagen worden, welche Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoff festhalten, und die Berührung mit trockenem Calciumcarbid zur Entfernung aller Feuchtigkeit, wo Trockenheit erforderlich ist. Pictet verwendet ein komplizirtes Reinigungsverfahren, indem er das Gas erst eine konzentrirte Chlorcalciumlösung von —20 bis —40° passiren lässt, bei welcher Temperatur Acetylen unverändert hindurchgeht, Ammoniak und seine Derivate absorbirt werden; dann folgt ein Bad von 40%iger Schwefelsäure von —20 bis —60°, ein solches mit einer Bleisalzlösung und endlich ein Gefäss mit festem Chlorcalcium zum völligen Entwässern.

Anwendung. Die bequeme Darstellbarkeit im gasförmigen und flüssigen Zustand, die starke Licht- und geringe Wärmeentwickelung bei der Verbrennung, die das Acetylen gegenüber allen anderen praktisch verwertheten Gasarten auszeichnet, sowie die grosse Zahl wichtiger chemischer Verbindungen (wie Oxalsäure, Blausäure, Aethylalkohol etc.), die durch verhältnissmässig einfache Reaktionen sich davon ableiten lassen, gaben den Anlass, das Eintreten dieses Gases in die Reihe der technisch in grossem Massstabe darstellbaren Substanzen mit den weitest gehenden und höchst gespannten Hoffnungen zu begrüssen, doch sind dieselben bis jetzt noch auf keinem Gebiete zur wirklichen Erfüllung gelangt. Der Anwendung des verflüssigten und in Stahlcylindern an die Verbrauchsorte beförderten Acetylens, welche eine äusserst bequeme Art der Gasbeleuchtung — besonders für isolirte Gebäude, Wagen, Schiffe etc. — abgeben würde, steht die ungeheuere Explosibilität des Materials, die schon zu einer Reihe von Unglücksfällen Anlass gab, im Wege. Für transportable Lampen, in denen das Acetylen nach Massgabe des Verbrauchs sich aus Calciumcarbid automatisch herstellen liesse, ist trotz zahlreicher Konstruktionsvorschläge eine praktisch bewährte Form noch nicht gefunden. Auch der Gedanke, das Acetylen zur Aufbesserung der Leuchtkraft des gewöhnlichen Kohlengases zu verwenden, führte bei der praktischen Prüfung zu dem Ergebnisse (Lewes, J. Gaslight. **1895**. 1067; W. Wedding, J. Gasbel. **1895**. 273), dass es zwar an sich dazu sehr geeignet sei, bei seinem heutigen Preise aber die Konkurrenz mit dem Benzol für diesen Zweck noch nicht zu überwinden vermöge. Auch für die Anwendbarkeit als Betriebsgas in Gasmotoren hat sich das Acetylen einstweilen noch nicht billig genug herstellen lassen.

Literatur. A. Frank, Ueber Gewinnung von Acetylen und dessen Benutzung zur Herstellung von Leuchtgas, Alkohol etc. Gewbfl. Sitzungsber. **1895**. 20. — J. Pintsch, Acetylengas. Glaser's Ann. **36**. 193. — Tenner, Fabrikaion des Calciumcarbids und des Acetylens und seine Verwendbarkeit (Schöneberg 1896). — R. Pictet, L'acétylène, son passé, son présent, son avenir (Génève 1896). — Dommer, L'incandescence par le gas et le pétrole, l'acétylène et ses applications (Paris 1896). — J. Reyval, L'éclairage de demain. L'acétylène (Paris). L. Castellani, L'acetilene (Milano 1897). — G. Pellissier, L'éclairage à l'acétylène (Paris 1897). — Bericht über die Verhandlungen der Konferenz zur Untersuchung der mit der Handhabung von Acetylen verbundenen Gefahren. Ch. Ind. **20**. 53.

Untersuchung gasförmiger Brennstoffe[1].

In Betracht kommen hier insbesondere die in den vorigen Abschnitten besprochenen Leucht- und Heizgase, die Gase der Cokesöfen sowie die bei der Verbrennung aller dieser Materialien entstehenden Verbrennungs- und Rauchgase.

Die Probenahme gestaltet sich bei den unter einem Ueberdruck entstehenden Gasen sehr einfach, insofern das nöthige Quantum durch irgend eine Nebenleitung direkt in die Untersuchungsapparate abgelassen werden kann. Im anderen Falle hat man aus den Gas- und Rauchkanälen, Oefen etc. eine Probe abzusaugen, wozu man sich enger Rohre aus Glas, Porzellan oder Metall bedient, die mit dem einen Ende dicht in die Wandung des Apparats eingesetzt und am anderen mit den Auffangevorrichtungen sowie einem geeigneten Aspirator in Verbindung gebracht werden, der die Gase ansaugt.

Die Untersuchung kann sowohl auf die physikalischen Eigenschaften, wie auf die chemische Zusammensetzung sich erstrecken.

Die physikalischen Untersuchungen beziehen sich auf: Spezifisches Gewicht, Leuchtkraft, Heizwerth.

Das spezifische Gewicht wird vielfach bestimmt mit dem nach Bunsen's ursprünglicher Angabe von Schilling modifizirten Apparate, der darauf beruht, dass die spez. Gew. zweier Gase umgekehrt proportional sind den Quadraten der Geschwindigkeit, mit der sie einer engen Oeffnung entströmen, also direkt proportional den Quadraten der Ausströmungszeiten. Der Apparat (Fig. 183) besteht aus einer cylindrischen Glasröhre *A* von 40 mm innerem Durchmesser und 45 cm Länge, deren aufgekitteter Messingdeckel das Einströmungsrohr *a*, Ausströmungsrohr *b* und ein Thermometer trägt. Ausströmungsrohr *b* von 12 mm Weite ist oben durch ein Platinblech verschlossen, das in der Mitte eine feine Oeffnung enthält. In den 125 mm weiten äusseren Cylinder *B* wird so viel Wasser gegossen, dass dasselbe nach Füllung von *A* mit Luft oder Gas bis zu einer Marke in der Nähe des oberen Randes reicht. Auf dem inneren Cylinder befinden sich zwei Marken *C C*, von denen die untere 60 mm vom unteren Cylinderrande und 300 mm von der anderen Marke absteht. Man taucht zunächst den mit atmosphärischer Luft gefüllten Cylinder *A* in das mit Wasser richtig gefüllte Gefäss *B*, so dass er vertikal auf dessen Boden aufsteht, und öffnet den Hahn von *b*, worauf die Luft aus der Oeffnung der Platinplatte austritt. Sobald das nun in *A* aufsteigende Wasser die erste Marke *C* passirt, beobachtet man mit der Sekundenuhr die Zeit, die verfliesst, bis das Wasser die obere Marke *C* erreicht. Nun wird der Cylinder *A* nach Oeffnung

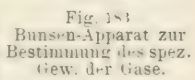


Fig. 183
Bunsen-Apparat zur Bestimmung des spez. Gew. der Gase.

---

[1] Dieses wichtige und ausgedehnte Gebiet kann an dieser Stelle nur in allgemeinen Umrissen besprochen werden, für alle näheren Einzelheiten sei auf die angeführten ausführlichen Arbeiten verwiesen.

des Hahnes bei a von hier aus mit dem zu untersuchenden Gase gefüllt, indem man ihn langsam aus dem Wasser hebt, dann a geschlossen, b geöffnet und durch Senken von A das Gas wieder ausgetrieben. Nachdem durch mehrmalig wiederholtes Füllen und Entleeren die atmosphärische Luft vollständig entfernt worden, füllt man A mit dem zu untersuchenden Gase und beobachtet, wie oben, dessen Ausströmungszeit. Erforderte z. B. Luft 285, Gas 209 Sekunden, so ist das spez. Gew. des Gases also $\frac{209^2}{285^2} = 0{,}538$.

Ein anderer Apparat für den gleichen Zweck ist die Gaswaage von Lux (J. Gasbel. **1887**. 251; **1888**. 786; **1890**. 100) Fig. 184, welche direkt das Gewicht einer erst mit Luft und dann mit dem zu untersuchenden Gase gefüllten Kugel angiebt. Eine durchbohrte Messingsäule trägt auf den beiden Theilen ihres gabel-

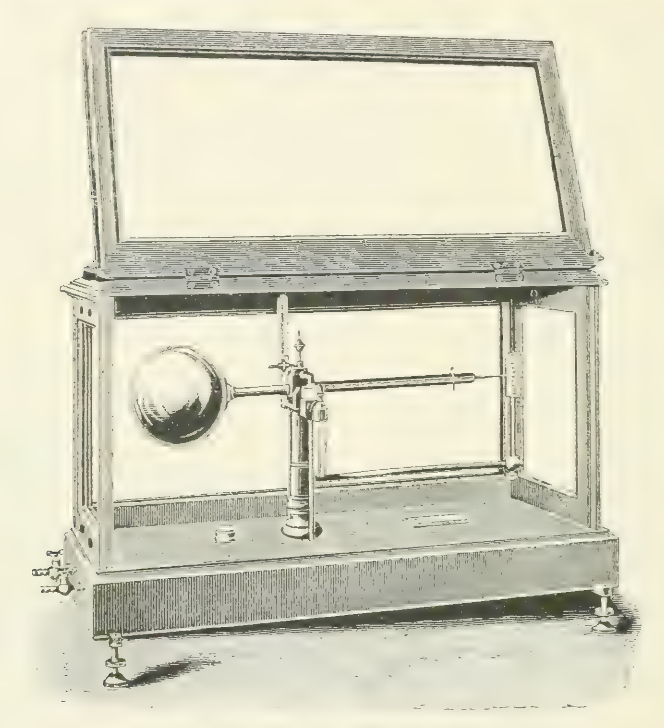


Fig. 184. Lux' Gaswaage.

förmigen Kopfes oben die Achatlager, an der vorderen und hinteren Stirnseite durchbohrte Träger für die Elfenbeinnäpfchen, die, mit Quecksilber gefüllt, den gasdichten Verschluss für den Ein- und Austritt des Gases bilden. Seitliche Verschraubungen an diesen Trägern gestatten die Anbringung eines Thermometers und Manometers; nach unten schliessen an die Träger die Gasleitungsrohre an, die unten seitlich am Gehäuse in zwei Hahnen münden. Der Waagebalken besteht aus dem Mittelkörper mit winkelförmigen Ansatzröhrchen und zwei Regelungsschrauben, der Messinghohlkugel und dem sechskantigen eigentlichen Balken, der eine Theilung und entsprechende Einkerbungen für den Reiter trägt. An seinem Ende trägt der Balken eine feine Stahlspitze, die über dem fest mit der Säule verbundenen Gradbogen spielt. Der Waagebalken ist in 100 Thle. getheilt, die von der Mitte nach aussen von 10 zu 10 Thln. 0,0, 0,1 . . . 1,0 bezeichnet sind. Der Gradbogen zerfällt in 50 Thle., enthält 0,0 in der Mitte und auf- und abwärts von 10 zu 10 Thln. 0,1, 0,2, nach oben mit +, nach unten mit — bezeichnet. Nachdem Ausschlag und Empfindlichkeit der Waage durch die Regelungsschrauben richtig eingestellt sind, so dass die Waage mit atmosphärischer Luft in der Kugel 1,0 anzeigt, lässt man bei festgestelltem Waagebalken das zu untersuchende Gas ein-

treten und setzt den aus Nickel gefertigten Reiter an die Stelle des Waagebalkens, die dem vermutheten spez. Gew. annähernd entspricht; für Steinkohlengas z. B. auf 0,4. Stellt sich dann beim Auslösen der Waage der Zeiger z. B. auf + 0,07 des Gradbogens ein, so ist das spez. Gew. des Gases zu 0,47, wenn er sich auf — 0,02 stellt, zu 0,38 gefunden. Die Ablesung wird von 10 zu 10 Minuten wiederholt, bis sie gleiches Ergebniss liefert. Um genaue Zahlen zu erhalten, hat man auf 15° C. und 760 mm Druck zu reduziren, indem man den gefundenen Werth für je 1 mm, um das der Druck über 760 mm lag, um 0,0007 erhöht, resp. bei unter 760 mm liegendem Druck um ebenso viel verringert und ebenso für Temperaturen unter 15° C. für je 1° C. um 0,002 erhöht, für jeden Grad über der Normaltemperatur um ebenso viel verringert.

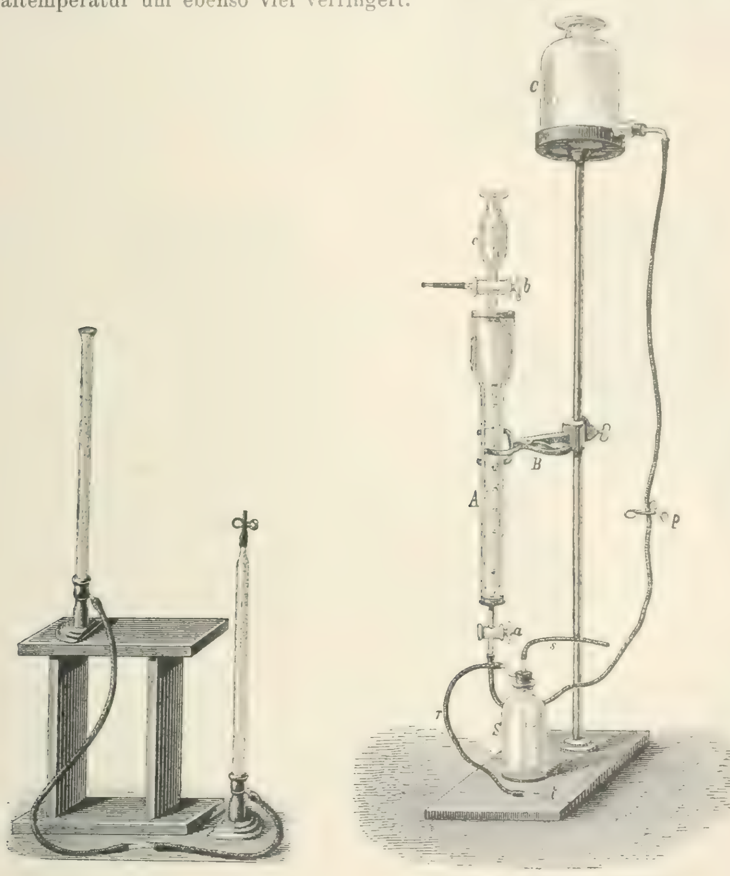


Fig. 185. Hempel's Gasbürette. Fig. 186. Bunte's Gasbürette.

Ueber die Bestimmung der Leuchtkraft vergl. den Abschnitt „Beleuchtung und Lichtmessung“.

Ueber die Bestimmung des Brennwerthes vergl. den Abschnitt „Heizung und Wärmemessung“.

Die chemische Untersuchung bezieht sich auf die Bestimmung der ungesättigten oder sogen. schweren Kohlenwasserstoffe, des Methans, des Wasserstoffs, Kohlenoxyds, der Kohlensäure und des Sauerstoffs; die Menge des Stickstoffs ergiebt sich aus dem schliesslich übrig bleibenden Reste. Die ganze Berechnung basirt man auf Volumprozente und bestimmt die einzelnen Bestandtheile entweder durch direkte Absorption mittelst entsprechender Reagentien oder durch Verbrennung nach Zusatz gemessener Sauerstoffmengen und Absorption der Verbrennungsprodukte. Die dazu benutzten Apparate sind der Hauptsache nach Messapparate oder Absorptionsapparate.

In den Messapparaten wird die zur Untersuchung in Arbeit genommene Gasprobe unter Berücksichtigung der Druck- und Temperaturverhältnisse abgemessen, sowie nach jeder Absorption eines Bestandtheils die Volumverringerung bestimmt. Für die technische Gasanalyse erfüllen diesen Zweck hauptsächlich die Hempel'sche sowie die Bunte'sche Gasbürette (J. Gasbel. **1877**. 477; **1878**. 263; D. **227**. 167; **228**. 529; Thonind. Ztg. **1878**. Nr. 25 u. 26), von denen die erstere durch Fig. 185, die letztere durch Fig. 186 dargestellt wird. Diese erlaubt, je 100 ccm Gas unter stets gleichem Druck abzumessen und besteht aus dem Messrohre *A*, das unten und oben durch Hahnen *a* und *b* verschlossen ist und über *b* den Trichteraufsatz *c* trägt. Das Messrohr fasst ca. 113 ccm, der Theilstrich 100 liegt beim oberen Hahn, unterhalb dessen das Rohr zur Verminderung seiner Länge eine ca. 60 ccm fassende Erweiterung enthält; vom Nullpunkt abwärts geht die Theilung noch um 5 bis 10 ccm weiter. Um die Temperaturschwankungen der Umgebung möglichst vom Messrohre und seinem Inhalt fern zu halten, ist dasselbe von einem durch Korke festgehaltenen Glasmantel umgeben, der um 4 bis 5 cm absteht, meist nur Luft enthält, in einzelnen Fällen aber auch mit Wasser gefüllt wird. Hahn *a* ist ein einfacher Durchgangshahn, *b* ein Dreiweghahn mit einer geraden und einer nach aussen gehenden Winkelbohrung, so dass das Messrohr sowie der Aufsatz *c* sowohl mit einander, als auch jedes einzeln mit der äusseren Luft in Verbindung gebracht werden können; ein kurzes Schlauchstück mit Glasstäbchen verschliesst die Aussenöffnung von *b*. Trichteraufsatz *c* trägt eine Marke, um die Wasserdruckhöhe immer gleich einstellen zu lassen, und fasst bis dahin ca. 25 ccm; zwischen *A* und *c* ist das Glasrohr, worin Hahn *b* sitzt, kapillar verengt. Die Bürette ist durch Klemme *B* auf der Stativstange verschiebbar befestigt, und wird am unteren Ende entweder mit dem zur Druckflasche *C* führenden Kautschukschlauch — mit Quetschhahn *p* — oder durch Schlauch *s* mit der Saugflasche *S* verbunden, in die man durch Saugen an *r* und *t* Flüssigkeitsmengen aus *A* entnimmt. Zur Füllung der Bürette stellt man durch entsprechende Drehung von *b* die Verbindung von *A* mit der Aussenluft her, öffnet *a* und leitet das zu untersuchende Gas, falls es unter Druck steht, durch die Verlängerung von *b* mehrere Minuten lang durch *A*. Steht das Gas unter negativem Drucke, so füllt man entweder die Bürette mit Wasser und lässt durch dessen Ausfliessen das Gas nachsaugen oder man zieht es durch einen mit *a* verbundenen Aspirationsapparat ein. Ist *A* gefüllt, so wird erst *a*, dann *b* geschlossen und nun zur Herstellung des bestimmten Druckes *c* bis zur Marke mit Wasser gefüllt, unten der Schlauch von *C* befestigt und durch *a* Wasser bis zum Nullpunkte eingelassen, dann *a* geschlossen und durch kurzes Oeffnen von *b* nach *c* hin das überschüssige Gas durch *c* hinausbefördert. Als Sperrflüssigkeit füllt man in das Reservoir *C* zweckmässig Wasser, das vorher mit dem betreffenden Gase gesättigt wurde.

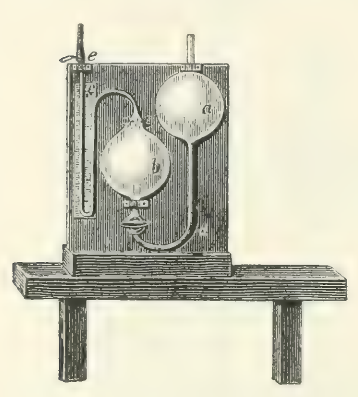


Fig. 187. Hempel's Absorptionsgaspipette.

Ein Messapparat, bei welchem durch eine sinnreiche Einrichtung die Reduktion des Volumens auf 0° C. und 760 mm ohne jede Rechnung erzielt wird, ist Lunge's Gasvolumeter (ang. Ch. **1890**. 135; B. **23**. 440); ein solcher, bei welchem die sämmtlichen folgenden Messungen, ebenfalls ohne Rechnung, auf die bei der ersten herrschenden Temperatur- und Druckverhältnisse sich zurückführen lassen, wurde von Pettersson (Fr. **25**. 467) angegeben, dessen Prinzip dann Drehschmidt (B. **21**. 3243; J. Gasbel. **1889**. 3, 37) mit dem der Hempel'schen Gasbürette verband.

Als Absorptionsapparate dienen hauptsächlich Pipetten, als deren Typus Hempel's einfache Absorptionspipette (Fig. 187) dienen kann. Dieselbe besitzt zwei Kugeln *a* und *b* von 100 resp. 150 ccm Inhalt, die durch Rohr *d* verbunden sind und das starkwandige Capillarrohr *c* tragen; das Ganze ist auf einem Holzbrette mit Fuss montirt, das hinter *c* eine weisse Porzellanplatte trägt. Vor dem Gebrauche wird die Reagenslösung durch das weite Rohr von *a* eingegossen und durch Saugen an *c* nach *b* befördert; *b* soll vollständig und bis in

die heberförmige Biegung von *c* gefüllt, *a* nahezu leer sein. Für jede Reagenslösung ist eine besondere Pipette erforderlich. Für die Benutzung verbindet man *c* vermittelst des darauf befestigten Schlauchendes *e* und eines kurzen Kapillarrohrs (die beide vorher durch Wasserfüllung luftfrei gemacht sind) mit dem Ausgange des Gefässes, welches das zu untersuchende Gas enthält, z. B. dem Ende des Dreiweghahns *b* der Bunte'schen Bürette, und treibt durch Druckwasser (aus *C*) die ganze Gasmenge nach Kugel *b* der Pipette, bis etwas Wasser in die Kapillare *c* nachdringt. Dann löst man die Verbindung mit der Bürette und schüttelt die Pipette mit dem durch Flüssigkeiten in *a* und *c* beiderseits abgeschlossenen Gase zur Beförderung der Absorption mit der Reagensflüssigkeit gelinde durch. Ist die Absorption beendet, so wird die Verbindung mit dem Messgefässe wieder hergestellt und durch Wasserausfliessenlassen aus demselben das rückständige Gas wieder in dasselbe zurückgefüllt und nach Herstellung des richtigen Druckes das Volumen des absorbirten Antheils abgelesen. Abänderungen dieser Pipette sind die tubulirte einfache Pipette für feste und flüssige Reagentien, sowie die zusammengesetzte Absorptionspipette für Flüssigkeiten, die vor dem Sauerstoff der Luft geschützt werden müssen, wie alkalische Pyrogallussäurelösung

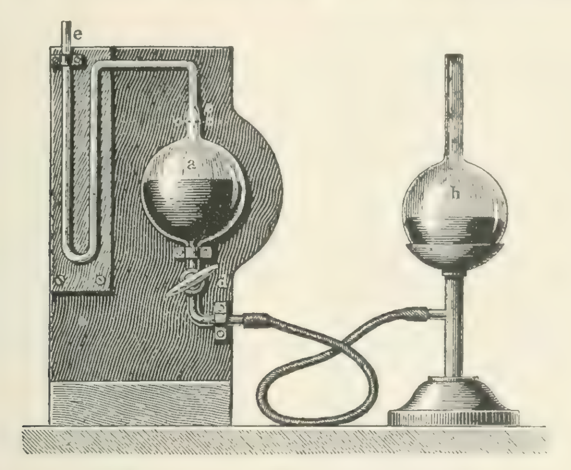


Fig. 188. Hempel's Explosionsgaspipette.

oder Kupferchlorür. Leybold benutzt auch zur Absorption die Bunte'sche Bürette, indem er vermittelst der Saugflasche *S* eine entsprechende Menge Wasser durch *a* aus *A* entfernt und so eine Luftverdünnung hervorruft, *a* wieder schliesst, die untere Spitze der Bürette in ein Gefäss mit der betreffenden Flüssigkeit taucht und durch kurzes Oeffnen von *a* etwas davon einsaugen lässt; nach der Absorption wird das Reagens durch Druckwasser von *C* wieder ausgewaschen.

Als Absorptionsreagentien benutzt man: absoluten Alkohol (nach Hempel und Dennis, B. **24**, 1162) für dampfförmige Kohlenwasserstoffe (Benzol, Naphtalin etc.); Natronlauge (1 : 3) für Kohlensäure; gesättigtes Bromwasser oder rauchende Schwefelsäure für schwere (ungesättigte) Kohlenwasserstoffe; alkalische Pyrogallollösung, stets frisch gemischt aus 3 Vol. Natronlauge (1 : 3) und 1 Vol. Pyrogallussäurelösung (1 : 5) oder Phosphor in fester Form für Sauerstoff; konzentrirte Lösung von Kupferchlorür in konzentrirter Salzsäure oder eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung für Kohlenoxyd [1]). Diese Reagentien kommen in der angegebenen Reihenfolge zur Anwendung.

Zur Bestimmung der nun noch neben Stickstoff im Gasreste enthaltenen Bestandtheile, des Wasserstoffs und Methans, dienen die Verbrennungsappa-

---

[1]) Drehschmidt wies (B. **21**, 2158) nach, dass eine mit Kohlenoxyd beladene Kupferchlorürlösung beim Schütteln mit anderen Gasen einen Theil des aufgenommenen Kohlenoxyds wieder abgiebt, und schreibt daher vor, zwei Absorptionspipetten nach einander anzuwenden, von denen die zweite möglichst frische Füllung enthalten muss.

rate, in denen die zu bestimmenden Gase nach Zumischung überschüssiger Luft mit dem Sauerstoff derselben verbrannt und nach den Gleichungen

$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O$$
$$CH_4 + 2\,O_2 = CO_2 + 2\,H_2O$$

in kondensirbares Wasser und absorbirbare Kohlensäure übergeführt werden. Aus der dabei eintretenden Volumverminderung, der Kontraktion, sowie der Menge der entstandenen Kohlensäure lässt sich das Volumen der ursprünglich vorhandenen Gase berechnen. Denn aus obigen Gleichungen ergiebt sich, wenn man die Kontraktion mit V_c, die Menge der gebildeten Kohlensäure mit V_k und des Wasserstoffs mit v_w bezeichnet, für Wasserstoff allein

$$v_w = {}^2/_3\,V_c,$$

für Methan oder Grubengas (v_g) allein

$$v_g = V_k \text{ oder } = {}^1/_2\,V_c$$

und für beide zusammen

$$v_w = {}^2/_3\,V_c - {}^4/_3\,V_k$$
$$v_g = V_k.$$

Die Verbrennung wird entweder als eine momentane, durch den elektrischen Funken, oder als allmälige, durch Berührung mit erhitztem Palladium oder Platin ausgeführt.

Für die momentane Verbrennung wird meistens die Hempel'sche Explosionspipette (Fig. 188) angewandt, welche mit Quecksilber gefüllt ist (weil Sperrwasser bei dem grossen Druck während der Explosion eine grosse Menge Kohlensäure absorbiren würde), bei c zwei eingeschmolzene Platindrähte und bei d einen Glashahn enthält. Das Gas wird in einer Bürette abgemessen, dazu Luft und event. auch Wasserstoff gesaugt und nach erneuter Messung das Gemisch in die ganz mit Quecksilber erfüllte Explosionspipette gedrückt, wobei man so viel Wasser nachtreten lässt, dass die Kapillare der Pipette davon erfüllt ist. Dann wird ein auf e befestigter Quetschhahn und Hahn d der Pipette geschlossen und durch den zwischen den Platindrähten überspringenden Funken die Explosion hervorgerufen, worauf man d öffnet, den Gasrest in die Bürette zurückbefördert, hier die Kontraktion bestimmt, dann die Kohlensäure absorbirt und wieder das Volumen des Rückstandes bestimmt.

Die Nothwendigkeit, für die Verbrennung durch Explosion schon vorher die Zusammensetzung der Gasprobe ungefähr zu kennen, und häufig entweder mit viel Luft stark zu verdünnen, oder durch Zusatz von Wasserstoff resp. Knallgas eine Explosion überhaupt erst zu ermöglichen, hat die Methoden der explosionslosen allmäligen Verbrennung durch Einwirkung erhitzter Metalle auf das Gasgemisch zur Ausbildung gebracht. So verwendet Bunte (B. **11**. 1123; J. Gasbel. **1878**. 263) zur Verbrennung des Wasserstoffes eine in ein Glasrohr eingeschlossene Palladiumdrahtspirale; noch zweckmässiger ist die Anwendung von Palladiumasbest nach Winkler's Vorschrift (Industriegase 2. 257; Techn. Gasanalyse S. 145) für den gleichen Zweck. Dieser tränkt recht weichen langfaserigen Asbest mit einer Lösung von Palladiumchlorür, ameisensaurem und kohlensaurem Natron, reduzirt das Metall durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade und trocknet völlig, wonach das Palladium in höchst feiner Vertheilung fest an der Faser haftet. Nach Entfernung der Salze durch Auswaschen formt man durch Zusammendrehen daraus ein gerades Schnürchen von der Dicke eines Zwirnsfadens und ca. 4 cm Länge und bringt es in die Mitte eines 15 bis 16 cm langen kapillaren Glasrohres von ca. 1 mm innerer und 5 mm äusserer Weite, dessen Enden je 3,5 bis 4 cm lang rechtwinklig nach einer Seite abgebogen werden. Dieses Röhrchen wird zwischen die Bürette mit dem zu untersuchenden Gase und eine mit Wasser gefüllte Absorptionspipette eingeschaltet, zu dem Gase eine bestimmte Menge Luft gemischt und das Gemisch durch die Verbrennungskapillare in die Pipette übergedrückt. Während dessen wird die Kapillare durch eine untergestellte Spirituslampe so weit erwärmt, dass man sie noch gerade mit dem Finger berühren kann, und die Geschwindigkeit des Gasstromes so geregelt, dass nur das seinem Eintritt entgegengerichtete Ende des Palladiumasbestfadens eben glüht. In dieser Art ist das Gas hin und her zu befördern, so lange noch eine Abnahme seines Volumens stattfindet. Dabei verbrennt aller Wasserstoff und, nur wenn dasselbe in reichlicher Menge vorhanden ist, auch ein geringer Antheil des Methans. Durch Feststellung der Kontraktion und event.

Absorption von Kohlensäure und Berücksichtigung derselben ist so der Wasserstoff für sich bestimmbar, während der Gehalt an Methan im Reste entweder durch Explosion oder nach der folgenden Methode festzustellen bleibt.

Explosionsfrei verbrennt das Grubengas durch eine glühende Palladiumdrahtspirale, wie zuerst Coquillion (C. r. 84. 458; C. Winkler, Industriegase 2. 249) erwähnte und in seinem „Grisoumeter" zur Untersuchung von Schlagwettern verwerthete. Die Umgestaltung dieser Methode, so dass sie auch zur Verbrennung einer grösseren Menge brennbarer Gase anwendbar ist, rührt von Winkler (Fr. 28. 286) her. Derselbe benutzt eine einfache tubulirte Hempel'sche Pipette, (Fig. 189), in die mittelst doppelt durchbohrten Kautschukstopfens zwei Elektroden aus lackirtem Messing von 175 mm Länge und 5 mm Dicke eingesetzt sind. Diese tragen unten Oeffnungen für die Leitungsdrähte, oben Einschnitte für die Enden

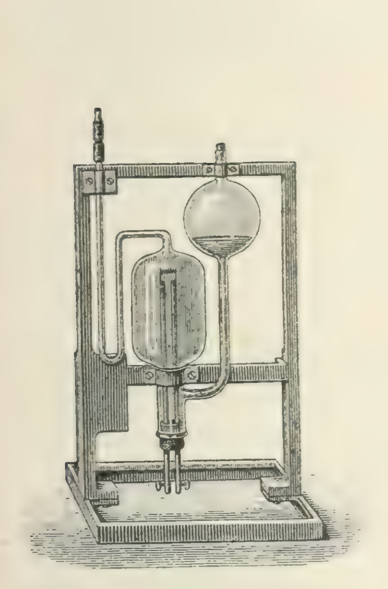


Fig. 189. Verbrennungspipette nach Winkler.

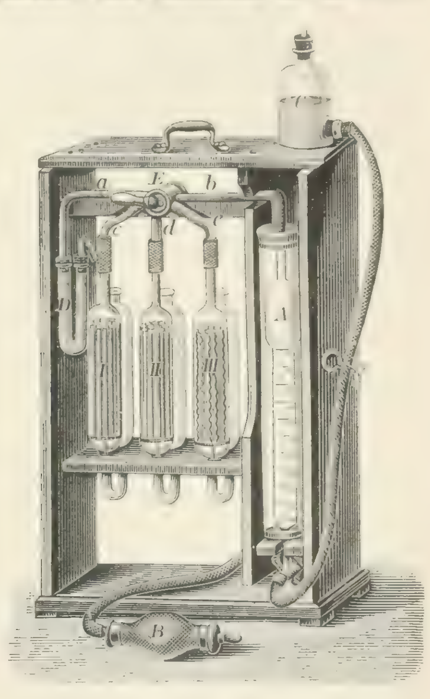


Fig. 190. Orsat's gasanalytischer Apparat.

einer Platinspirale, welche aus einem Platindraht von 0,35 mm Stärke besteht, der in sechs Windungen um eine 1,3 mm starke Stahlnadel gewickelt worden. Die Spirale steht 2 bis 2,5 cm von der oberen Wölbung der Pipette ab. Um die Verbrennung des Methans auszuführen, verbindet man die Gasbürette mit der ganz mit Wasser gefüllten Verbrennungspipette, schliesst den durch zwei kleine Grove'sche Elemente gelieferten Strom und lässt das Gas, welches nur noch Methan und Stickstoff enthält und vorher mit so viel Luft gemischt ist, dass ihm das Doppelte seines Volumens an Sauerstoff zugefügt ist, langsam in die Pipette übertreten. Sowie das Wasser bis zur Blosslegung der Spirale verdrängt ist, geräth diese in helles Glühen und die Verbrennung vollzieht sich, wenn man den Rest des Gases allmälig nachfüllt, ruhig und gefahrlos. Ist die Reaktion nach ca. 1 Minute beendet, so unterbricht man den Strom, lässt die Pipette etwas erkalten, führt das Gas zur Bürette zurück und von da zur Kalipipette behufs Absorption der Kohlensäure. Man misst das rückständige Gasvolumen und erhält das Volumen des Methans gleich ein Drittel der Gesammtkontraktion.

Eine noch einfachere Methode zur explosionslosen Verbrennung des Wasserstoffs und Methans verwendet Drehschmidt (B. 21. 3245). Derselbe bedient sich eines 195 mm langen, 2 mm dicken und 0,7 mm weiten gezogenen,

nicht gelötheten Rohres aus Platin, das an den Enden aufgelöthete Schlauchstücke aus Messing trägt. Zur Vermeidung der Explosion füllt er die innere Höhlung desselben durch 3 bis 4 dünnere eingeschobene Platindrähte aus. Um ein mit Luft oder Sauerstoff gemischtes Gas zu verbrennen, erhitzt man dieses Rohr in der Mitte durch eine fächerförmig ausgebreitete Bunsenflamme zur lebhaften hellen Rothgluth und leitet das Gasgemisch hindurch. Die Verbrennung ist nach zweimaligem Hin- und Herleiten vollkommen, selbst wenn viel Methan vorhanden war; vorausgesetzt, dass genügend hoch erhitzt wurde. Ein Vortheil dieser Methode ist auch, dass man statt atmosphärischer Luft dem Gasgemisch reinen Sauerstoff, also ein Fünftel des Volumens, ohne Gefahr beimischen kann, da Explosionen nicht eintreten, selbst wenn sich das Gemisch der Zusammensetzung des Knallgases nähert.

Als Universalapparat, der besonders für bestimmte, oft wiederkehrende Untersuchungen alle nöthigen Bestandtheile in kompendiöser Form vereinigt, sei noch Orsat's Apparat[1]) beschrieben. Derselbe wird besonders zur Analyse von Rauchgasen viel angewandt und enthält neben einem Messrohre zur Aufnahme und Messung des zu untersuchenden Gases die Absorptionsgefässe für die Bestimmung von Kohlensäure, Kohlenoxyd und Sauerstoff. Die neueste Form desselben, die durch die Anbringung eines einzigen, komplizirter gebohrten

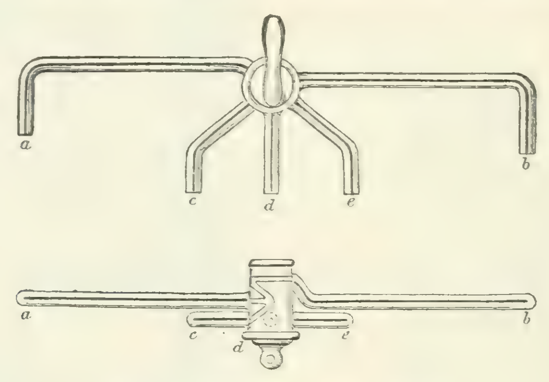


Fig. 191. Glashahn zu Orsat's Apparat.

Glashahnes an Stelle sonst gebräuchlicher vier Hahnen sich von den älteren Konstruktionen unterscheidet und von Ehrhardt und Metzger in Darmstadt herrührt, ist in den Fig. 190 und 191 (vergl. Leybold, J. Gasbel. **1894**. 235) dargestellt. Darin bezeichnet *A* das zur Temperaturausgleichung von einem wassergefüllten Glasmantel umgebene Messrohr, das am unteren Ende gabelförmig gespalten ist und hier durch Schläuche mit Quetschhahnen einerseits mit der Druck- und Saugpumpe *B*, andererseits mit der Druckflasche *C* in Verbindung steht. *I*, *II* und *III* sind die Absorptionsgefässe, die mit Glasröhren zur Vermehrung der Oberfläche gefüllt und mit kleinen Kautschukballons geschlossen sind; sie kommuniziren mit den dahinter befindlichen Vorrathsgefässen und enthalten Kalilauge von 25° Bé. (oder Natronlauge 1 : 3) für Kohlensäure, dieselbe Alkalilösung mit 15 bis 25 g Pyrogallussäure auf die Füllung oder Phosphorstangen für Sauerstoff und gesättigte Kupferchlorürlösung in Salzsäure (1.1) für Kohlenoxyd. *D* ist ein mit Glaswolle gefülltes **U**-Rohr zum Zurückhalten von Staub und Russ und *E* der eigenthümliche Glashahn. Bei diesem trägt der Hahnmantel, wie Fig. 191 zeigt, fünf Glasrohransätze, von denen drei, *c*, *d* und *e*, in gleicher Ebene vorn liegen, der linke *a* etwas weiter rückwärts, der rechte *b* noch mehr rückwärts angesetzt ist. Der Hahnmantel trägt innen im rückwärtigen Theile eine rundum laufende Rinne, von welcher der letztere Ansatz ausgeht. Der Hahnkörper enthält in einer durch eine Achse gelegten Ebene drei Anbohrungen, welche denselben nicht ganz

[1]) Im Prinzip von Schlösing und Rolland (Ann. chim. phys. [4.] 4) angegeben, dann von Orsat (Ch. N. **29**. 176 und A. Min. [7.] **8**. 485) beschrieben; verbessert von Salleron, Aron (D. **217**. 220); Schwackhöfer (D. **227**. 257); F. Fischer (D. **227**. 258); Kasalowsky (D. **230**. 480) u. A.

durchdringen, sondern, eine senkrecht und zwei schräg verlaufend, sich etwa in der Mitte des Hahnes treffen. Die rückwärtige stösst auf die Rinne im Mantel, die mittlere passt auf den Ausgang links, die vordere Bohrung passt auf die drei in einer Ebene liegenden Glasansätze. Der linke Ansatz mündet ins Freie, die drei mittleren führen zu den Absorptionsgefässen, der rechts zum Messrohr. So ist z. B. durch die Hahnstellung *a*, d. h. wenn der Hahnschlüssel in der Ausgangsrichtung des Ansatzes *a* steht, eine Verbindung vom Freien durch die mittlere Bohrung und die Rinne zum rechten Ansatz und Messrohr hergestellt; die Stellungen *c*, *d*, *e* dagegen verbinden die Absorptionsgefässe *I*, *II* oder *III*, je nach Wunsch, durch die beiden schrägen Bohrungen mit der Rinne nach dem Messrohr. Ein vollständiger Abschluss wird durch wagrechte Stellung des Hahnschlüssels nach links, nach Bedarf in den Zwischenstellungen zwischen den drei Absorptionsgefässen, endlich auch bei senkrecht aufwärts gerichtetem Hahnschlüssel erreicht.

Beim Gebrauche des Apparats werden zunächst durch entsprechende Handhabung des Hahns und der Druckflasche *C* die Absorptionsgefässe bis zu einer Marke an ihrem Halse aus den Vorrathsgefässen gefüllt, dann senkt man *c*, mit Hahnstellung *a*, bis das Wasser unter die Gabelung von *A* gesunken ist und schliesst den Quetschhahn am zugehörigen Schlauch. Darauf öffnet man den Schraubenquetschhahn am Pumpenschlauch, verbindet *D* mit dem Schlauch, aus dem die zu untersuchende Gasprobe entnommen werden soll, und drückt etwa 20 Mal die Saugpumpe *B* leer, so dass das Gas die Bürette erfüllt. Nun sind etwa 2 l hindurch gegangen und die Probe ist genügend luftfrei, man schliesst den Schraubenquetschhahn und stellt den Glashahn wagrecht nach links auf vollständigen Abschluss. Der Sicherheit wegen hebt man *C* bei geöffnetem Quetschhahn ein wenig, um unten Wasserabschluss zu haben, löst den Zuleitungsschlauch von *D* und bringt den Apparat an den Ort, wo die Bestimmung ausgeführt werden soll.

Hier stellt man den Wasserstand auf 0 und lässt das überschüssige Gas durch kurze Hahnstellung *a* entweichen, stellt den Flüssigkeitsspiegel in gleiche Höhe und liest ab. Dann wird der Hahn nach *c* gerichtet und das Gasvolumen bis zur Nullmarke auf *A* nach *I* gedrückt. Nach etwa 2 Minuten ist die Kohlensäure sicher absorbirt, man saugt durch Senken von *C* den Rest nach *A* zurück, und zwar bis zur Marke am Halse von *I*. Jetzt wird der Hahn zwischen *c* und *d* eingestellt, Druckgleichheit erzeugt und abgelesen. Ebenso verfährt man für die Absorption von Sauerstoff und Kohlenoxyd in *II* resp. *III*, die jede nicht über 4 Minuten erfordern. Schliesslich wird der Hahn senkrecht aufwärts gerichtet, als Abschluss beim Gleichstellen des Drucks. — Der ganze Apparat ist in einem Kasten von etwa 53 cm Höhe, 27 cm Breite und 17 cm Tiefe fest und dauerhaft untergebracht, die vordere und hintere Thüre sind leicht zu entfernen.

Andere Formen von Universalapparaten konstruirten F. Fischer (Chem. Technologie der Brennstoffe **1880**. 248; D. 221. 469; B. 20. 2551; Fischer's Z. ch. Ind. 1. 6; 2. 147; angew. Ch. **1890**. 592; **1891**. 619. 694) und Thörner (Ch. Z. **1891**. 767) u. A.

Literatur. Winkler, Anleitung zur chemischen Untersuchung der Industriegase (Freiberg 1876—79). — Bunsen, Gasometrische Methoden, 2. Aufl. (Braunschweig 1877). — F. Fischer, Chemische Technologie der Brennstoffe (Braunschweig 1880—87). — Cl. Winkler, Beiträge zur technischen Gasanalyse. Fr. 28. 269. — W. Hempel, Gasanalytische Methoden (Braunschweig 1890). — Leybold, Beiträge zur technischen Gasanalyse mittelst der Bunte'schen Gasbürette. J. Gasbel. **1890**. 239. 257. 277. 299. 383. — H. Drehschmidt, „Gasanalyse" in Muspratt, Chemie in Anwendung auf Künste und Gewerbe. 4. Aufl. 3. 1009 (Braunschweig 1891). — Cl. Winkler, Lehrbuch der technischen Gasanalyse (Freiberg i. S. 1892). — F. Fischer, Taschenbuch für Feuerungstechniker. 2. Aufl. (Stuttgart 1893). — F. Böckmann, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. Bd. 1. (Berlin 1893). — W. Leybold, Technische Gasanalyse. Sep.-Abdruck aus Chr. Fr. Schweickhardt's „Tagebuch für Gastechniker" (Wien 1894).

Beleuchtung und Lichtmessung.

Licht beruht auf den Wellenbewegungen des Aethers, die bei einer Zahl von etwa 400 Billionen Schwingungen per Sekunde (mit rother Farbe) für das menschliche Auge wahrnehmbar zu werden beginnen. Dasselbe wird ausgestrahlt von glühenden Körpern bei Temperaturen von 525° (beginnende Rothgluth) bis zu 1500° (volle Weissgluth) und darüber.

Unsere künstlichen Lichtquellen erzeugen das Licht entweder durch Verbrennung kohlenstoffhaltiger Körper mit dem Sauerstoff der Luft (leuchtende Flammen) oder durch Erhitzung nicht verbrennender fester Körper durch irgend eine Wärmequelle bis zum Glühen (Glühlicht). Im Einzelnen kann man die gebräuchlichen Beleuchtungsarten unter folgende Gesichtspunkte einordnen:

I. Die Leuchtmaterialien verbrennen; durch die dabei erzeugte Wärme werden ihre Zersetzungsprodukte zum leuchtenden Glühen erhitzt.

A. Die Verbrennungsprodukte sind gasförmig.

1. Die Leuchtmaterialien verbrennen ohne Rückstand; die leuchtende Flamme selbst wandelt das ihr durch eine besondere Vorrichtung (Docht) zugeführte Material vor der Verbrennung in Gasform um.

a) Feste Leuchtstoffe: Kienspahn-, Fackel-, Kerzenbeleuchtung.

b) Flüssige Leuchtstoffe: Lampenbeleuchtung.

2. Das ursprüngliche Leuchtmaterial ist nicht ohne Rückstand verbrennbar, es muss durch vorhergehende besondere Prozesse in verbrennliche gasförmige Leuchtstoffe und zur Beleuchtung untaugliche Rückstände zerlegt werden: Gasbeleuchtung.

B. Die Verbrennungsprodukte sind fest: Magnesiumlicht.

II. Die Träger des Lichtes sind brennbar, aber die Lichterscheinung wird erst durch Zuführung der nöthigen Wärmemenge von aussen ermöglicht: elektrisches Bogenlicht.

III. Die Leuchtmaterialien verbrennen nicht, sie werden in leuchtende Weissgluth gebracht durch Erhitzung von aussen. Die dazu nöthige Wärme wird erzeugt:

1. durch eine an sich nicht leuchtende Flamme: Gasglühlicht;
2. durch Elektricität: elektrisches Glühlicht.

Ueber die Ursache des Leuchtens der Flammen [1]) sprach zuerst Humphry Davy (J. of science and arts, edited by the Royal Institution. **1817.** **2.** 126; Philos. Transact. **1817.** 45. 75) die Ansicht aus, dass durch Zersetzung der kohlenwasserstoffhaltigen Gase im Innern der Flamme, wo der Luftzutritt beschränkt ist, fein vertheilter Kohlenstoff sich abscheide und zum Glühen erhitzt werde, ehe er weiterhin zur Verbrennung gelange. Frankland (Proceedings of Royal Society. London. **16.** 1868; Philos. Magazine. 36. [1868.] 309; J. Gasbel. **1867.** 291; A. Spl. 6. 308) machte dagegen geltend, dass auch an sich nicht leuchtende Flammen, die keine festen Bestandtheile enthalten können — wie z. B. die bei der Verbrennung von Wasserstoff mit Sauerstoff entstehende — oder so heiss sind, dass die festen Verbrennungsprodukte sicher in Dampfform vorhanden sein müssen — wie die des Phosphors oder Arsens in Sauerstoff, die eine Temperatur von ca. 1300° entwickeln, während die Verbrennungsprodukte schon bei 800 bis 900° verdampfen —, doch leuchtend werden, sobald man komprimirten Sauerstoff anwendet. Daraus schloss er, dass die Anwesenheit dichter Kohlenwasserstoffdämpfe eine Flamme leuchtend machen könne, und erklärte auch den schwarzen Niederschlag, der sich auf einem in die Flamme gehaltenen kalten Gegenstande absetzt, für ein Gemisch kondensirter schwerer Kohlenwasserstoffe. Dass letzteres nicht der Fall, sondern dieser Absatz, welcher nur 0,9 % Wasserstoff enthält, der Hauptmenge nach fester Kohlenstoff sei, ergiebt der Hinweis Stein's (J. pr. Ch. [2.] 8. 401 ff.; J. Gasbel. **1874.** 294) auf die Unmöglichkeit, ihn wieder in Dampfform überzuführen, und Heumann (a. a. O.) zeigte experimentell, dass diese Kohlenabscheidung auch in der heissen Flamme — also ohne Unterbrechung des Verbrennungsprozesses — vor sich gehe und die leuchtenden Flammen im Sonnenlichte sehr deutliche Schatten werfen. In demselben Sinne sind auch Versuche von Soret (Arch. sc. phys. [2.] **48.** 231; **50.** 243; C. r. 78. 1299; **79.** 35), Burch (Nature 31. 272; 35. 165; Soc. **48.** 466) und Stokes (Gaslight **1891.** 1178; Ch. Z. Rep. **1892.** 9) über die an leuchtenden Flammen auftretenden Polarisationserscheinungen der Lichtstrahlen zu deuten.

Mit der Frage der Entstehung von freiem Kohlenstoff in der leuchtenden Flamme beschäftigen sich besonders neuere Untersuchungen von V. B. Lewes über die Flamme des Leuchtgases. Wie bekannt, besteht eine Gasflamme aus einer dicht über dem Brenner befindlichen nicht leuchtenden Zone, wo noch wenig Luft zutreten kann und die

[1]) Vergl. Heumann, Beiträge zur Theorie leuchtender Flammen. A. **181.** 129; **182.** 1; **183.** 102; **184.** 206. — Rowan, Ueber die Flamme. Soc. ch. J. **1889.** 179. 267. — V. B. Lewes, Das Leuchten der Flamme. The Murdoch Memorial Lecture, Vortrag im Gasinstitut zu London am 5. Juni 1892. Nach Gaslight, J. Gasbel. **1892.** 621. 640. — Derselbe, Ueber Leuchtkraft der Kohlengasflammen. Soc. **1892.** 1. 322; Ch. Z. **1892.** 204. — Derselbe, Ueber das Leuchten der Kohlenwasserstoffflammen. Ch. N. **66.** 99. — Derselbe und Smithells, Leuchtbarkeit der Flammen. Jahresversamml. der British Association in Edinburg, 3. bis 11. Aug. 1892. Ch. Z. **1892.** 1274. — Stokes und Armstrong, Ueber die in den Flammen sich abspielenden Reaktionen. Soc. (proc.) **1892.** 22. 27. — Smithells, Ueber die Struktur der leuchtenden Flamme. Soc. **1892.** 217. — Derselbe und Ingle, Die Struktur und Chemie der Flamme. Ebenda S. 204. — V. B. Lewes, Ueber die Einwirkung der Hitze auf Aethylen. Gaslight **63.** (**1894.**) 329. — Derselbe, The cause of luminosity in the flames of hydrocarbon gases. Gasligth **65.** (**1895.**) 796.

Gase noch kalt sind, einem darüber befindlichen leuchtenden Kegel, in dem unter theilweisem Luftzutritt der Kohlenstoff abgeschieden wird und zum Glühen kommt, und einem die ganze Flamme umgebenden dünnen, kaum leuchtenden Mantel, in welchem sich unter reichlichem Zutritte von Aussenluft das letzte Stadium der Verbrennung vollzieht. Nun treibt nach Lewes von dem aus dem Brenner tretenden Gasgemische der Wasserstoff als der leichteste Bestandtheil zuerst der Aussenfläche des die Flamme bildenden Gaskörpers zu und verbrennt mit dem Sauerstoff der Luft zu Wasser. Ihm folgt, etwas langsamer, das Methan, dessen Wasserstoff in Wasser, dessen Kohlenstoff zum Theil in Kohlenoxyd, zum Theil in Kohlensäure übergeht, je nach den an der Stelle seiner Verbrennung vorhandenen Verhältnissen. Die so im äusseren Mantel entwickelte Hitze wirkt zersetzend auf die in der nicht leuchtenden Zone der Flamme vorhandenen schweren Kohlenwasserstoffe, von denen man Aethylen, Benzol, Propylen, Butylen und Crotonylen als ungesättigte, Methan, Aethan, Propan und vielleicht Butan als gesättigte kennt, und die wegen ihrer — ausser Methan — hohen Dichte und damit verbundenen geringen Diffusionsgeschwindigkeit viel länger als die leichten Gase im Innern der Flamme verweilen. Dieselben haben alle die Tendenz, bei 1000° wenig überschreitenden Temperaturen sich in Acetylen umzuwandeln, aus welchem Gase auch in der That 81 % der unter der oberen Grenze der nicht leuchtenden Zone noch vorhandenen Kohlenwasserstoffe bestehen. Das Acetylen selbst aber zerfällt bei 1100 bis 1200° sehr schnell in Wasserstoff und Kohlenstoff neben wenig höheren Kohlenwasserstoffen, könnte mithin als Quelle der Kohlenstoffausscheidung sehr wohl gelten. Zur Prüfung dieser Anschauung bestimmte Lewes die in der Flamme eines dazu geeigneten (Bray-)Brenners herrschenden Temperaturen und fand ca. 12 mm über der Brennermündung eine Hitze von 500°, die weiter aufwärts wuchs, in der leuchtenden Zone nie unter 1100 bis 1200° betrug, auf der oberen Grenze derselben 1200°, in der Flammenspitze 1368° erreichte, so dass seine Annahme über den Verlauf der Zersetzung dadurch wohl gerechtfertigt erscheint.

Das Leuchten der Flamme ist seiner Intensität nach abhängig von dem Mengenverhältniss zwischen zugeführtem Brennstoff und die Verbrennung bewirkendem Sauerstoff; mangelt es an letzterem, so wird die Flamme durch unverbrannt ausgeschiedenen Kohlenstoff trüb und russend, während reichliche Zufuhr von Sauerstoff die Helligkeit bis zum Maximum steigert. Ebenfalls eine Steigerung der Leuchtkraft bewirkt eine Erhitzung der zugeführten Verbrennungsluft (Regeneration). Dabei befördert einerseits die höhere Temperatur der zur Flamme tretenden Luft den Zerfall der vorhandenen Kohlenwasserstoffe unter Bildung von Acetylen und beschleunigt damit die Kohlenstoffausscheidung, wodurch die nicht leuchtende Zone herabgedrückt wird, andererseits verlangsamt der die Flamme umgebende Stickstoff der Verbrennungsluft in Folge seiner höheren Temperatur die Wärmeabgabe der Flamme nach aussen und ermöglicht so ein intensives Glühen der Kohlentheilchen.

Entleuchtet[1]) wird dagegen eine Gasflamme durch Vermischung des zum Brenner strömenden Leuchtgases mit indifferenten Gasen oder

---

[1]) Vergl. Heumann a. a. O. — Derselbe, Die entleuchtende Wirkung der Luft in der Flamme des Bunsen'schen Brenners. B. **14**. 1250. — Der-

mit Luft. Diese Erscheinung ist nach Heumann im ersteren Falle, wo die Flamme stark verlängert erscheint, auf Verdünnung und Abkühlung, im letzteren, in dem eine verkürzte, sehr heisse Flamme entsteht, auf die an jedem Punkte der Flamme durch den beigemischten Sauerstoff der Luft ermöglichte Oxydation und Beschleunigung des Verbrennungsvorganges zurückzuführen (Bunsenbrenner).

Ueber den Einfluss der Zusammensetzung der umgebenden Luft auf die Leuchtkraft der Flammen stellten Bunte (J. Gasbel. 1891. 310), Brookmann (Z. B. H. S. 35. 55) u. A. Untersuchungen an.

Wenn wir uns nun der Besprechung der für die verschiedenen Beleuchtungsarten dienenden Vorrichtungen zuwenden, können wir absehen von der Kerzenbeleuchtung, worüber im Abschnitt „Kerzenfabrikation" sich das Nothwendige findet, sowie auch von der, nur besonderen Zwecken dienenden Beleuchtung mit Magnesiumlicht und der aus dem Rahmen der chemischen Technologie heraustretenden elektrischen Beleuchtung.

a) Lampenbeleuchtung.

Dem Bedürfnisse nach künstlicher Beleuchtung während der Abwesenheit des lichtspendenden Tagesgestirns genügte als ursprünglichste und einfachste Vorrichtung der lodernde Spahn harzreichen Holzes, an dessen Stelle als Lichtträger für das Innere der Wohnräume alsbald die handliche, leicht transportable und mit stetiger Flamme leuchtende Lampe getreten sein wird. In ältester Zeit war es der Schädel irgend eines erlegten Thieres, gefüllt mit dem geschmolzenen Fette desselben, das man an einem Dochte aus Binsen entzündete, oder eine Seemuschel mit Fisch- oder Seehundsthran, dergleichen auf Neu-Seeland noch heute in Gebrauch sein soll. Später fertigte man das Gefäss aus gebranntem Thon, Bronze oder anderem Materiale, je nach der vorschreitenden Kunstfertigkeit in schönen Formen, doch wesentlich nach dem gleichen Prinzip. Die ältesten Lampen solcher Art sind in den Gräbern der alten Aegypter gefunden, die ihren Gebrauch von den noch früher kultivirten Indiern übernommen haben mögen, dann kam das Geräth zu den Griechen, die ihm den jetzt allgemein gebräuchlichen Namen (von λάμπειν = leuchten) gaben, und verbreitete sich weiter nach Rom und über ganz Europa. Eine solche „Antiklampe", wie sie z. B. Fig. 192 in kunstvoller Gestaltung vorführt, war ein schalenartiges Gefäss mit Fuss und Handgriff und einer oder mehreren — bis zu 12 — seitlichen Tüllen für runde volle Dochte aus Werg oder Asbest, in der meist fettes Oel gebrannt wurde. Oekonomischer Effekt sowohl wie Lichtwirkung dieser Form sind noch äusserst ungünstig, denn während diese davon abhängt, dass das zum Dochte beförderte und dort vergaste

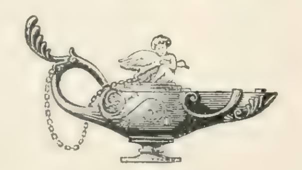


Fig. 192. Antiklampe.

---

selbe, Die Ursachen des Nichtleuchtens der Bunsen'schen Flamme. Ebenda S. 2210. — Blochmann, Ueber die Ursachen des Leuchtendwerdens der Flamme des Bunsen'schen Brenners in Folge des Erhitzens der Brennerröhre. A. 207. 167. — Derselbe, Die entleuchtende Wirkung der Luft in der Flamme des Bunsen'schen Brenners. B. 14. 1925. — Thorp und Frankland, Einwirkung beigemischter Gase auf die Leuchtkraft schwerer Kohlenwasserstoffe. F. J. 1888. 95.

Leuchtmaterial die zur vollständigen Verbrennung nöthige Menge sauerstoffhaltiger Luft zugeführt erhält, wird im Gegentheil hier das Oel in grossem Ueberschusse vom Docht aufgesogen und verbrennt bei gänzlich ungenügendem Luftzutritt mit trüber und stark russender Flamme. Hiegegen bedeutet der 1783 durch Léger in Paris und 1784 durch den schwedischen Botaniker Clas Alströmer eingeführte Flachdocht einen grossen Fortschritt, da seine im Verhältniss zur Dicke grosse Breite schon wesentlich mehr Luft zur Flamme treten und so eine grössere Verbrennungsfläche entstehen lässt. Andererseits wirken die starke Abkühlung der dünnen und breiten Flamme durch die umgebende Luft und das dadurch bedingte starke Flackern, sowie die nach den verschiedenen Seiten ungleichmässige Lichtwirkung und die schwache Leuchtkraft in Folge des geringen Materialverbrauchs wieder nachtheilig. Dauernde Verdienste um die Verbesserung der Lampen erwarb sich der Schweizer Aimé Argand (1755 bis 1803), der 1783 — in Gemeinschaft mit dem Pariser Apotheker Quinquet — den künstlichen Luftzug und 1789 den Rundhohldocht zur Anwendung brachte. Der erstere wurde zunächst durch ein Zugrohr von Schwarzblech erzielt. welches jedoch bei der für die Luftzufuhr günstigsten Stellung die Flamme zum Theil bedeckte und daher bald dem Zugglase, unserem heutigen „Cylinder“, weichen musste.

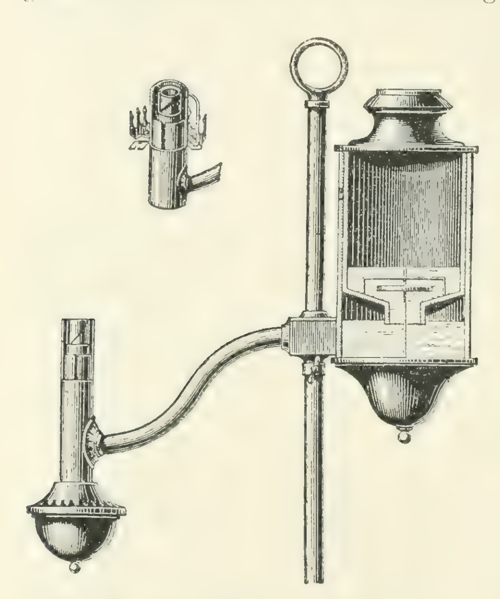


Fig. 193. Kastenschiebelampe mit Sturzflasche.

Die Wirkung des Rundhohldochtes beruht auf der Ermöglichung grösserer Materialzufuhr zum Brenner, sowie des Luftzutritts zum Flammeninneren. Die von aussen und innen und in Folge des erhöhten Luftzuges reichlich mit Sauerstoff gespeiste Flamme wird auf diese Weise in den Stand gesetzt, durch rauchfreie Verbrennung grösserer Mengen Leuchtmaterial grosse Leuchtkraft zu entfalten.

Von gleicher Bedeutung wie die Zufuhr reichlicher Verbrennungsluft ist eine regelmässige und im richtigen Verhältniss ihrer Konsumtionsfähigkeit stehende Speisung der Flamme mit Brennmaterial, der die nun folgenden Entwickelungsstadien der Lampenformen gerecht zu werden suchen. Hauptsächlich kommt es dabei darauf an, den Zufluss zum Dochte vom jeweiligen Flüssigkeitsstande im Oelbehälter unabhängig zu gestalten und letzterem solche Form und Lage zu geben, dass sein Schatten die Lichtwirkung möglichst wenig stört. Das machte gewisse Schwierigkeiten, so lange man sich noch ausschliesslich der schweren Pflanzenöle, vorzüglich des Rüböles, bediente, deren geringe Steigkraft nicht gestattet, den Oelbehälter ohne weiteres unter

den Brenner zu legen. Die Hauptstadien dieser Entwickelung bezeichnen:

Die Kastenlampe, die vortheilhaft als Schiebelampe ausgebildet ist und in der Sturzflasche eine Vorrichtung zur Herstellung gleichmässiger Oelzufuhr erhält (Fig. 193). Bei dieser vervollkommneten Kastenlampe besteht der Oelbehälter aus zwei in einander gestürzten Gefässen, deren inneres oben geschlossen ist und unten ein sich nach oben öffnendes Ventil trägt. Ein an diesem befestigter Draht stösst beim Einsenken des mit Oel gefüllten inneren Gefässes in das äussere unten auf und lässt Oel ausfliessen, das zum Brenner gelangt und zugleich die Ausflussöffnung des Oelbehälters verschliesst, bis durch den Konsum von Oel im Brenner das Flüssigkeitsniveau unter diese Oeffnung gesunken ist, so dass wieder neue Luft ein- und eine entsprechende Oelmenge austreten kann. Hauptübelstand dieser Lampe — deren Prinzip schon in der Mitte des 16. Jahrhunderts von Hieronymus Cardanus in Anwendung gebracht sein soll — ist der starke Schatten, den der Oelbehälter nach einer Seite wirft.

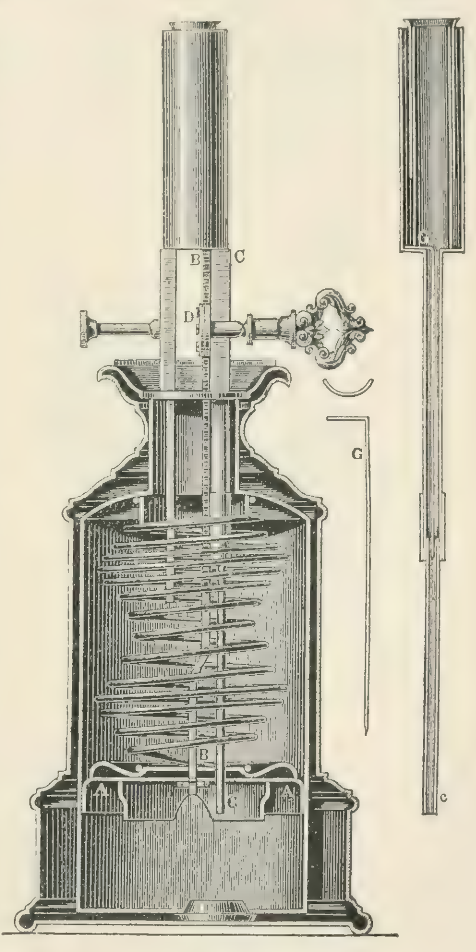


Fig. 194. Moderateurlampe.

Letzteren Uebelstand vermeiden die Kranz- oder Ringlampen, deren Oelbehälter in Form eines hohlen Ringes in der Höhe der Flamme sich befindet, 1809 als Astrallampe von Bordier und Marcel in den Verkehr gebracht, dann 1819 von Parker dadurch verbessert, dass der Querschnitt des Oelbehälters in Folge keilförmiger Zuschärfung einen besonders geringen Kernschatten gab (Sinumbralampe).

Noch günstiger, d. h. ganz ohne störenden Schatten konstruirt sind endlich die Lampenformen, bei denen der Oelbehälter sich im Fusse befindet und sein Inhalt durch besondere Vorrichtungen gleichmässig zum Brenner gehoben wird. Das erreichte man durch komprimirte Luft (aërostatische Lampen), schwere Flüssigkeiten — wie Quecksilber, Honig, Syrup, eine Kochsalz- oder Zinksulfatlösung (Thilorier 1825) — (hydrostatische Lampen) oder mechanische Einrichtungen wie

bei den Kolbenlampen, den Pumplampen (Grasse 1765) und Uhrlampen (Carcel 1800). Letztere, deren Uhrwerk eine Pumpe mit Kolben und Stiefel treibt und bei 12- bis 15-stündigem Gange die Leuchtkraft sehr gleichmässig erhält, werden in Frankreich als Lichteinheit benutzt, sind aber wegen des komplizirten und häufiger Reparaturen bedürfenden Werkes sehr theuer. Grosser Verbreitung erfreute sich bis in die neueste Zeit die 1836 von Franchot konstruirte und 1854 von Neuburger verbesserte Moderateurlampe (Fig. 194). Den Oelbehälter derselben bildet ein flaschenförmiges Blechgefäss, in dem die Metallscheibe A, mittelst einer Lederstulpe luftdicht schliessend, durch die angelöthete Zugstange BB und Getriebe D gehoben und durch die grosse Spiralfeder wieder herabgedrückt wird. Das frisch eingefüllte Oel bleibt zunächst über der Scheibe A und gelangt beim Auf-

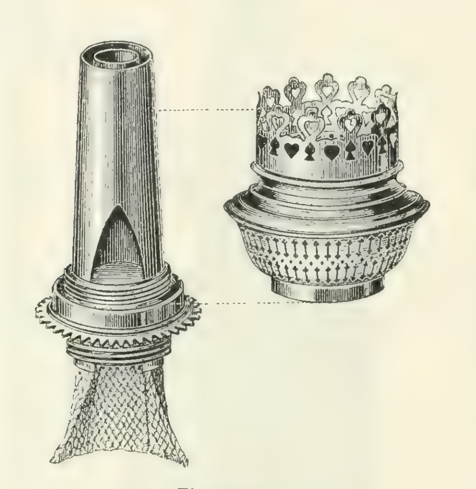


Fig. 195.
Stobwasser's Petroleumrundbrenner.

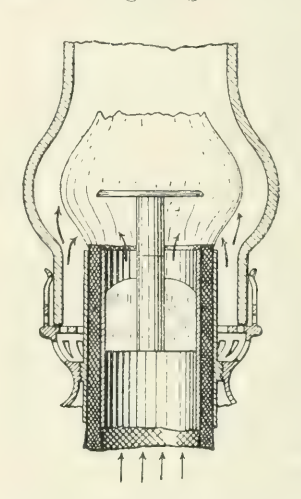


Fig. 196.
Petroleumbrenner mit Brandscheibe.

ziehen unter dieselbe, weil hier ein luftleerer Raum entsteht und die Lederstulpe als Ventil wirkt. Durch den Druck der Spiralfeder wird dann das Oel durch Rohr C in die Höhe gedrückt, welches aus zwei in einander verschiebbaren Röhren besteht, deren eine, engere c mit A verbunden ist. Wird nun beim höchsten Stande von A die Wirkung der Feder am stärksten, so taucht der spindelförmige Moderateur G, der etwas dünner als das engere Rohr weit ist, in das Rohr c hinein und lässt nur so viel Oel durchfliessen, als bei niedrigerem Stande von A und schwächerer Wirkung der Feder das nun nicht noch besonders verengte Rohr passiren lässt. Die Vorrichtung führt mehr Oel zum Docht, als verbrannt wird, der Ueberschuss fliesst wieder in den Oelkasten zurück.

Eine wesentliche Vereinfachung in der Konstruktion geeigneter Lampen brachte die Benutzung der Mineralöle als Leuchtmaterial mit sich, deren geringere Viskosität und grössere Steigkraft gestattet, den Brenner direkt auf den Oelbehälter zu setzen und die Materialzufuhr zur Flamme allein der Saugkraft des Baumwollendochtes zu überlassen. Die ersten Versuche mit Mineralöllampen soll Selligue (1839) mit

seinen Schieferölen gemacht haben; zu Anfang der fünfziger Jahre konstruirten Stobwasser sowie Wild & Wessel in Berlin Lampen für die flüchtigen Photogene; die erste Lampe für amerikanisches Petroleum (mit Flachbrenner) wird auf Sillimann und das Jahr 1855 zurückgeführt, dem Wild & Wessel 1861, ebenfalls mit einer Flachbrennerpetroleumlampe folgten. Auch hier machten sich bald die Vortheile des Rundbrenners geltend, der in unzähligen Konstruktionen zur Anwendung gelangte. Den allgemeinen Typus dafür zeigt Stobwasser's Rundbrenner (Fig. 195). Fig. 196 zeigt einen Petroleumrundbrenner mit Brandscheibe, welche in Gemeinschaft mit der in

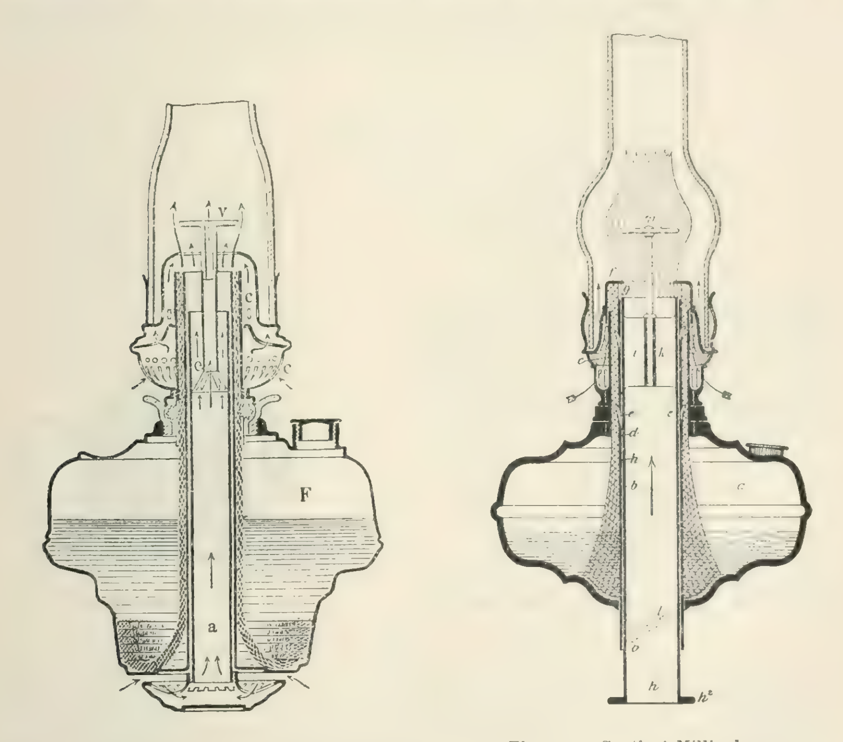


Fig. 197. Schuster & Bär's Patentreichslampe. Fig. 198. Cautius' Millionlampe.

Flammenhöhe gelegenen Einziehung des Cylinders zu geeigneter Ausbreitung der Flamme beiträgt. Während die Cylinderverengung die durch die Oeffnungen des Cylinderrohres eintretende Luft in die Flamme hineintreibt, dadurch aber auch diese zu verengen strebt, wirkt die Brandscheibe dem entgegen und führt die im Dochtinnern aufwärts strömende Luft zur inneren Flammenfläche.

Eine andere sehr beliebte Lampenform ist Schuster & Bär's Patentreichslampe Fig. 197 (D. 260. 178), die sich dadurch auszeichnet, dass das Luftzuführungsrohr *a* mitten durch den Oelbehälter *F* geht; dann wird die Luft durch den sternartig gestalteten Einsatz *e* und die Brandscheibe *v* passend vertheilt, während ein anderer Theil der Verbrennungsluft in bekannter Weise durch den Mantel *c* zur Flamme

tritt. Die grösste Form dieser Lampe, die sogen. 40-linige[1]), giebt eine Helligkeit von 100 bis 110 Kerzenstärke.

Von Dittmar in Wien rührt die Verwendung von zwei Dochten her, von denen der eine, längere und locker gewebte, als Saugdocht in den Oelbehälter reicht und der andere, kürzer und dichter, nur die Funktion des Brenndochtes ausübt; ferner die in den siebziger Jahren ursprünglich in Frankreich konstruirten Mitrailleusenbrenner, welche mit 8 bis 20 kreisförmig um eine Brandscheibe angeordneten runden Volldochten und starker Luftzufuhr besonders bei Anwendung schwerer russischer Oele sehr starke Lichteffekte zu erzielen gestatten. Die von Cautius konstruirte „Millionlampe" (D. R. P. 40049) enthält eine seitliche Brennfläche des Dochtes. Die Einrichtung ihres Brenners in

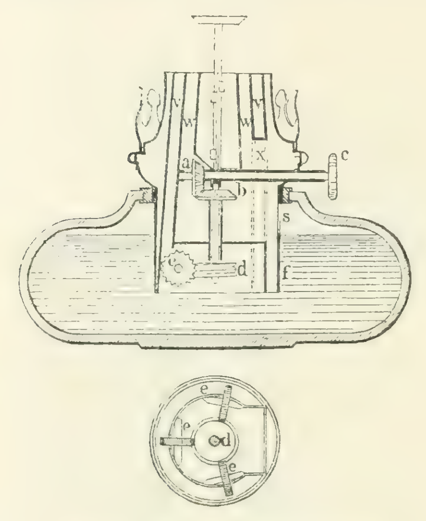


Fig. 199. Kumberg's Rundbrenner für schweres Petroleum.

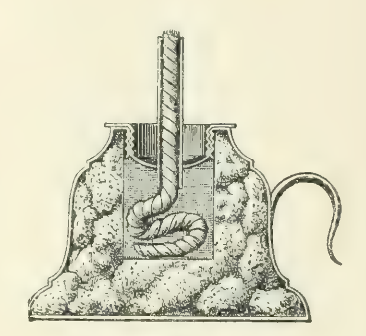


Fig. 200. Ligroinlampe.

seiner ursprünglichen Gestalt zeigt Fig. 198. Die Lampenvase *a* ist am unteren Ende mit dem Rohr *b* verlöthet, am oberen Ende durch Verschraubung mit Rohr *c* verbunden. Zwischen diesen beiden Rohren befindet sich der runde Docht *d*, wo er zur Sicherung gegen unbeabsichtigtes Verschieben durch Federn oder spitze Haken *e* am Rohre *b* festgehalten wird. Den Docht begrenzt oben eine auf *c* gesetzte Kappe *f*, das innere Rohr *b* reicht nicht so hoch wie der Docht, so dass von diesem zwischen *f* und der Oberkante von *b* eine innere Brennfläche *g* frei bleibt. Durch diese Anordnung entsteht eine bedeutend grössere Brennfläche des Dochtes und damit eine grössere Lichtentwickelung, als bei den bisherigen Rundbrennern von gleichem Durchmesser. Im inneren Rohre *b* ist ein Rohr *h* ziemlich dicht schliessend verschiebbar, das unten aus *b* herausragt und hier mit einem Rande h^2 versehen ist. Nahe seinem oberen Ende trägt dasselbe in einer durch drei Lappen *i* gehaltenen Hülse *k* den Stiel der Brandscheibe *m*. Mittelst eines schrägen Schlitzes *l* im Rohre *b* und eines

[1]) Diese Bezeichnung giebt die halbe Dochtbreite in Pariser Linien.

darin beweglichen Stiftes o am Rohre h ist letzteres im ersteren auf- und abwärts verschiebbar, wodurch die innere Brennfläche g des Dochtes entweder freigegeben oder möglichst luft- und gasdicht abgeschlossen werden kann, welche Vorrichtung ein gefahrloses Auslöschen der Flamme gestattet und zugleich dem lästigen „Schwitzen" vorbeugt. Der Hauptvorzug dieser Lampe aber besteht in der durch die Grösse der Brennfläche und theilweise Vorwärmung der zutretenden Luft erzielten starken Lichtentwickelung. Einige später angebrachte Veränderungen (D. R. P. 63825) beziehen sich besonders auf den das Rohr b bewegenden Mechanismus und eine Befestigung der Brandscheibe, die dadurch von den Bewegungen von b unabhängig gemacht wird.

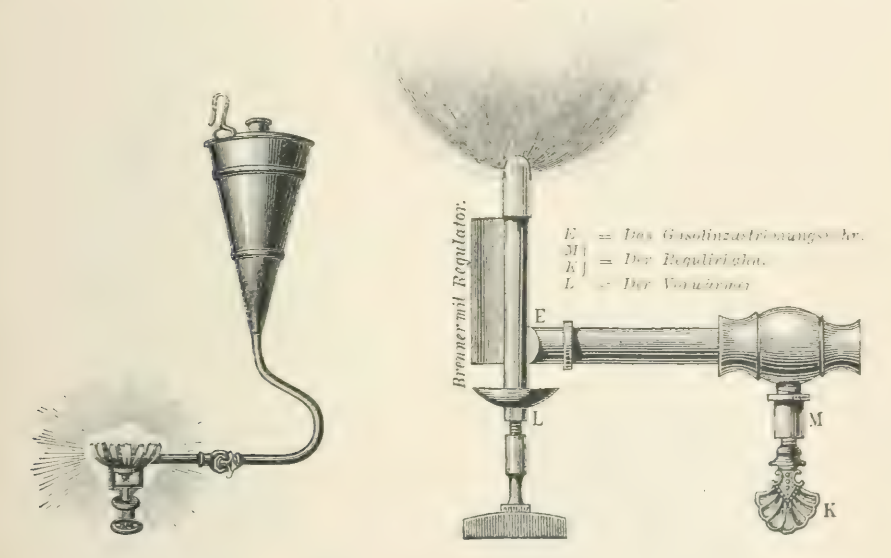


Fig. 201 u. 202. Gasolinlampen.

Die mehr und mehr wachsende Verwendung der schweren kaukasischen Erdöle neben den leichter flüssigen amerikanischen hat die Konstruktion besonderer, für diese Verwendung geeigneter Lampen erforderlich gemacht. Von diesen sei hier der Rundbrenner von Kumberg (D. R. P. 28413; D. 260. 176), Fig. 199, angeführt, bei welchem das Rohr f in das Oel hineinragt. Die im Oelbehälter entwickelten Gase entweichen durch eine seitliche Oeffnung s und den ringförmigen Kanal w zur Flamme. Die beiden Dochtrohre sind durch einen Steg verbunden, welcher zugleich die Umhüllung der Oeffnung x für den Eintritt der Luft zur inneren Dochthülse bildet. Beim Drehen des Schlüssels c wird durch Vermittelung der Kegelräder a und b die Schnecke d gedreht, welche ihrerseits die drei Rädchen e in Bewegung setzt, wodurch der Docht vollkommen gleichmässig auf- und abwärts geschoben wird.

Auch das bei der Gasbeleuchtung bewährte Prinzip der Regeneration hat bei der Lampenbeleuchtung Eingang gefunden, wie die Konstruktion von Petroleum-Regenerativlampen durch Schülke

(D. R. P. 50461; 53594; 54987) u. A. beweist; endlich hat auch die neueste Zeit zur Herstellung von Lampen geführt, die den Auer'schen Glühkörper für die Petroleumbeleuchtung verwerthen.

Auf besonders konstruirten Lampen werden neben den eigentlichen Leuchtölen, den fetten Pflanzenölen und von Mineralölen den Fraktionen mit spez. Gew. von etwa 0,720 bis 0,850 (vergl. darüber die betreffenden Abschnitte), noch leichtere sowie schwerere Mineralöle gebrannt.

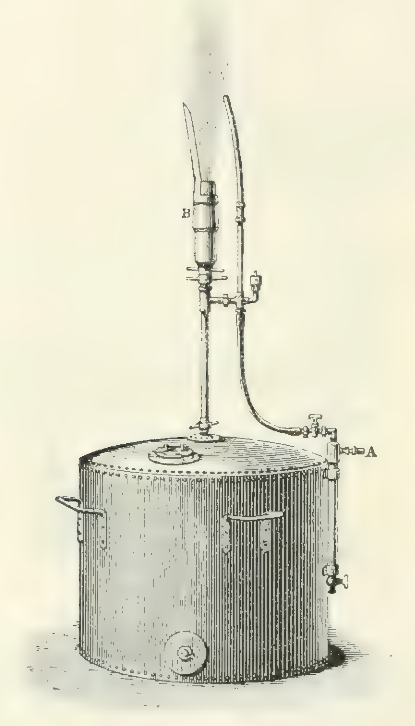


Fig. 203. Lyle & Hannay's Lucigenlampe.

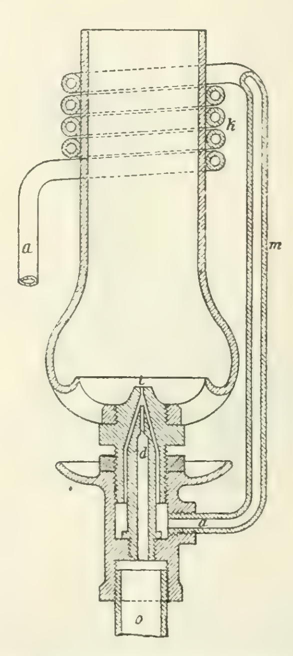


Fig. 204. Lampe von der Lucigen Light Co. und G. Gerrard.

Als Beispiel von Lampen für leichte Oele, die Gasoline, Photogene etc., führen wir die Schwamm- oder Ligroinlampe (vergl. Schafhäutl, D. 179. 472), Fig. 200, eine der ältesten Vorrichtungen dieser Art an, die in einem geschlossenen Raume Schwammstückchen enthält, welche mit dem leicht flüchtigen Brennmaterial getränkt sind und dasselbe durch ein Drahtgitter an den Docht abgeben. Die ohne Zugglas brennende und heute kaum noch gebräuchliche Lampe gab mit geringem Materialaufwande eine kleine, aber sehr weisse Flamme und diente zur Erleuchtung von Küchen, Kellern etc.

Ganz dochtlos brennen die Gasolinlampen, Fig. 201 und 202, bei denen das aus einem höheren Vorrathsbehälter ausfliessende Oel

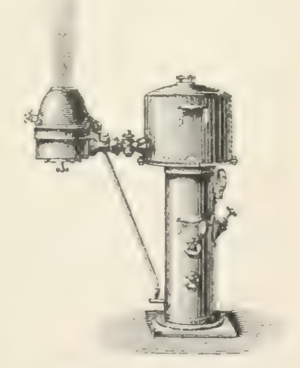
bei seinem Durchgang durch den Brenner erst durch einen darunter befindlichen Vorwärmer, dann durch die Hitze der Flamme selbst verdampft wird und so eigentlich eine Gasflamme bildet.

Aehnliche Konstruktionen sind die Lampe von Lilienfein und Lutscher (D. 206. 442), sowie Wradi's Zündnadellicht (D. 218. 87).

Zur Beleuchtung mit schweren Mineralölen (dünnflüssigen Erdölrückständen, sowie den höheren Fraktionen von Petroleum oder Braun- und Steinkohlentheerölen) dienen nach dem Vorgange Donny's (Soc. d'encouragement 1857) die Lucigenlampen, die das Brennmaterial in feinster Vertheilung „zerstäubt" zur Flamme führen. Das geschieht in der von Lyle und Hannay konstruirten, Fig. 203 (nach Lunge) von *A* aus durch Luft oder Dampf unter ca. 1 Atm. Ueberdruck, so dass das in die Verbrennungskammer *B* gedrückte Oel hier in einen Staubregen verwandelt wird, der fast ohne Rauch verbrennt. Die Lampe ist leicht transportabel und erlischt nicht durch Regen, ist aber wegen des starken Geräusches, mit dem die Flamme brennt, auch nur für den Gebrauch im Freien geeignet.

Bei der von der Lucigen Light Co., lim., und George Gerrard herrührenden Lampe (D. 274. 155), deren Brenner Fig. 204 darstellt, gelangt das unter Druck stehende Oel durch *o* nach Düse *d* und der Brennermündung, zugleich geht Dampf oder Pressluft durch die Schlange *k*, wird hier durch die Flamme des Brenners selbst überhitzt und gelangt durch *m* und *a* ebenfalls zur Brennermündung.

In der in allen Theilen leicht transportablen Lampe der Lucigen Light Co., Fig. 205 (D. 274. 158), wird der in dem oberen cylindrischen Behälter befindliche Brennstoff, Theer oder Schieferöl, einer Pfanne im Brenner durch ein mit Syphon versehenes Rohr derartig zugeführt, dass der Oelstand in der Pfanne selbsthätig nahezu konstant erhalten wird, und durch Dampf, der sich aus dem unteren Behälter entwickelt, nicht wie oben zersprüht, sondern vergast und mit dem Dampfe gemischt verbrannt.


Fig. 205. Transportable Lucigenlampe.

Von der grossen Anzahl anderer Konstruktionen von „Oeldampfbrennern", die in neuerer Zeit vorgeschlagen sind, mögen noch das „Jupiterlicht" (D. 274. 160), die „Climaxlampe" (D. 279. 26; D. R. P. 53 367) und das Dürrlicht (D. R. P. 73 613, 74 274, 91 395) Erwähnung finden.

Diese Beleuchtungsform hat zur Erleuchtung ausgedehnter Werkstätten und Baustellen sowie für militärische Uebungen im Freien (Mobilmachungsversuche etc.) mit Vortheil Verwendung gefunden und soll sich dem elektrischen Lichte gegenüber neben seiner grösseren Beweglichkeit auch durch geringere Anlagekosten (bei etwa gleichen Betriebskosten) auszeichnen (vergl. D. 274. 156).

b) Gasbeleuchtung.

Geschichtliches. Die Entwickelung der Gasbeleuchtung geht Hand in Hand mit der der Steinkohlengasfabrikation, über welche an entsprechender Stelle ausführlich berichtet wurde. Daher sei hier nur eine Zusammenstellung über das Alter der öffentlichen Gasbeleuchtung in den wichtigeren Städten Deutschlands (auszugsweise nach Schilling) gegeben.

Gasanstalten wurden errichtet:

1826 in Berlin und Hannover;
1828 „ Dresden und Frankfurt a. M.;
1833 „ Wien;
1837 „ Elberfeld und Strassburg;
1838 „ Aachen und Leipzig;
1840 „ Wesel;
1841 „ Köln;
1843 „ Lennep;
1844 „ Deutz, Metz;
1845 „ Baden und Stuttgart;
1846 „ Barmen, Graz, Hamburg, Karlsruhe, Triest;
1847 „ Breslau, Freiberg i. S., Koblenz, Nürnberg, Prag, Wiesbaden, Offenbach;
1848 „ Augsburg, Düsseldorf, Hanau, Stettin;
1850 „ Cassel, Freiburg i. B., München;
1852 „ Bayreuth, Braunschweig, Cannstatt, Gera, Grünstadt, Heidelberg, Heilbronn, Königsberg, Minden;
1853 „ in Danzig, Eupen, Münster, Oldenburg, Pforzheim, Zwickau;
1854 „ Annaberg, Bremen, Chemnitz, Esslingen, Flensburg, Gladbach, Görlitz, Hof, Koburg, Krefeld, Lübeck, Mülheim a. Rh., Plauen;
1855 „ Altenburg, Bamberg, Biebrich-Mosbach, Darmstadt, Elmshorn, Frankfurt a. O., Gaudenzdorf, Gotha, Mainz, Mölln, Potsdam, Schwerin, Weimar, Würzburg etc.

Träger der Gasbeleuchtung sind die Brenner, die Ausströmungsvorrichtungen für das durch Röhren vom Herstellungs- zum Verbrauchsorte gelangende Gas, das beim Austritte aus der Brennermündung zur Flamme entzündet wird. Als Material diente zur Herstellung der Brenner ursprünglich nur Metall — Eisen oder Messing —, später auch Porzellan, denen dann noch der von Schwarz in Nürnberg eingeführte Speckstein an die Seite trat; das letztgenannte Material ermöglicht eine sehr saubere Bearbeitung, steht in Bezug auf Wärmeleitungsfähigkeit dem Porzellan zum Mindesten gleich und wird ausserordentlich viel verwandt.

Die Form des Brenners resp. seiner Gasaustrittsöffnungen bedingt Form und Leuchtkraft der Flamme in der gleichen Weise, wie die des Dochtes bei der Lampe es thut und führt auch hier zu ähnlichen Abstufungen des ökonomischen und Lichteffekts wie dort.

In seiner einfachsten Gestalt als Einlochbrenner (auch Kerzen- oder Bougiesbrenner, weil er die Kerzenflamme nachahmt, engl. Jet- oder Strahlbrenner) ist der Gasbrenner ein röhrenförmiger Körper mit kreisrunder feiner Oeffnung in der Mitte der oberen Schlussplatte und giebt gleich dem vollen runden Lampendochte wegen des ungenügenden Luftzutritts zur kompakten Flamme nur geringe Lichtwirkung.

Die Flachbrenner, vergleichbar den Flachdochtlampen, sind entweder Zweilochbrenner (Fischschwanz-, Manchesterbrenner, bec Manchester), Fig. 206 und 207, deren Abschlussplatte zwei gegen einander geneigte runde Bohrungen trägt und das Gas in zwei Strahlen

austreten lässt, die unmittelbar über den Oeffnungen auf einander stossen und so eine senkrecht zur Ebene der Bohrungen stehende flache Flamme entstehen lassen, oder Schnittbrenner (Fledermaus-, Schmetterlingsbrenner, batswingburner, bec papillon), Fig. 208 und 209, mit senkrechtem Einschnitte im geschlossenen Kopfe und in der Ebene dieses Einschnittes brennender flacher Flamme. Fig. 210 und 211 zeigen denselben in der Form der sehr beliebten Hohlkopf-



Fig. 206 u. 207.
Zweilochbrenner.

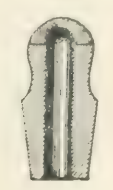


Fig. 208 u. 209.
Schnittbrenner.

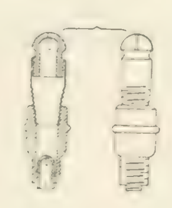


Fig. 210 u. 211.
Hohlkopfschnittbrenner.

brenner aus Speckstein mit Messingfassung. Bei diesen tritt das Gas durch eine enge Oeffnung des messingenen Untertheils in den Brennerkopf und unter geringerem Drucke aus der Brenneröffnung. Dadurch wird die Flamme von den Schwankungen des Gasdruckes unabhängig, die Verbrennung und somit auch die Ausnutzung der Leuchtkraft eine vollständige.

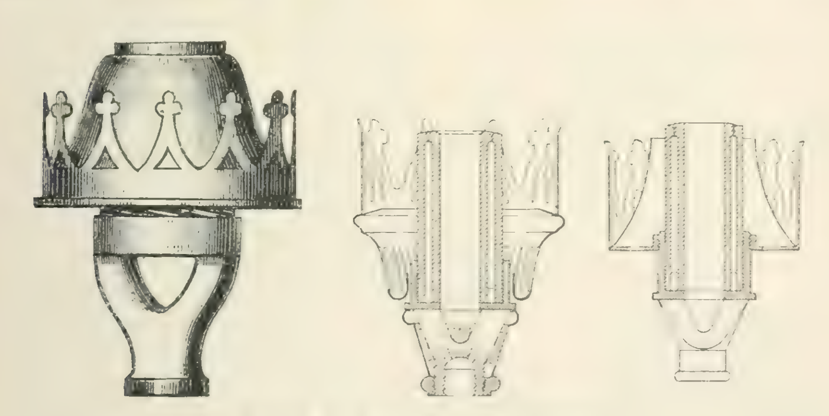


Fig. 212, 213 u. 214. Gas-Argand-Brenner.

Seltener sind runde Brenner mit drei und mehr runden Bohrungen, die Flammen von Stern-, Tulpen- und anderen Formen erzeugen.

In Strassenlaternen finden oft Kombinationen mehrerer grosser Schnittbrenner Verwendung, so bei den Braybrennern, in denen dieselben auf neben einander stehenden, vertikal aufwärts gerichteten Brennröhren sitzen, und bei den Sugg'schen Brennern, deren im Kreise angeordnete Brennröhren aufwärts gekrümmt und gegen einander gerichtet sind, so dass die Flammen in einander streben.

Die mit innerer Luftzufuhr und Zugglas nach Argand versehenen Rundbrenner enthalten auf ringförmiger Deckplatte eine Anzahl

(16 bis 40) einzelner Gasaustrittsöffnungen, die so nahe zu einander angeordnet sind, dass die Gesammtheit der einzelnen Gasstrahlen eine röhrenförmige Flamme bildet; seltener enthalten sie einen kreisförmigen Schlitz. Zur Regulirung der durch den Cylinder angesaugten Verbrennungsluft dienen konische Aufsätze oder korbartig durchbrochene Fassungen, wie in den Fig. 212, 213 und 214 angegeben.

Gasverbrauch und Leistungsfähigkeit verschiedener Brenner der beschriebenen Formen ergiebt sich aus einer Tabelle Rüdorff's:

Kerzen	Zweilochbrenner				Schnittbrenner				Argandbrenner							
	3	5	6	9	3	6	9	8	I	II	III	V	VI	VII	IX	X
	Liter															
2	100	—	62	—	35	33	33	—	—	65	61	67	—	49	89	77
4	—	91	92	54	60	54	52	—	65	80	74	88	82	64	104	89
6	—	—	137	72	—	74	70	—	78	96	88	104	98	78	117	102
8	—	—	147	91	—	95	87	89	94	109	101	118	115	90	126	112
10	—	—	—	111	—	116	105	108	105	122	114	132	129	102	135	123
12	—	—	—	132	—	132	122	129	116	133	126	143	142	113	144	133
15	—	—	—	164	—	—	148	160	134	147	143	160	161	130	158	147
18	—	—	—	198	—	—	173	192	152	159	161	177	180	149	172	160
20	—	—	—	233	—	—	190	215	162	—	173	189	192	162	182	170
24	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	202	214	215	—	204	190

Die erste Kolumne enthält die Anzahl der Kerzenstärken, die mit den in der Ueberschrift bezeichneten Brennern durch Verbrauch der in den folgenden Kolumnen angegebenen Gasmengen in einer Stunde erzielt wurden; als Vergleichseinheit diente die 45 mm hohe Flamme der englischen Normalwalrathkerze. Durch Multiplikation der Literzahl mit 0,016 erhält man die Kosten für die Stunde in Pfennigen nach Berliner Gaspreisen. Die Zahlen erweisen sehr deutlich die Ueberlegenheit der Schnittbrenner gegenüber den Zweilochbrennern.

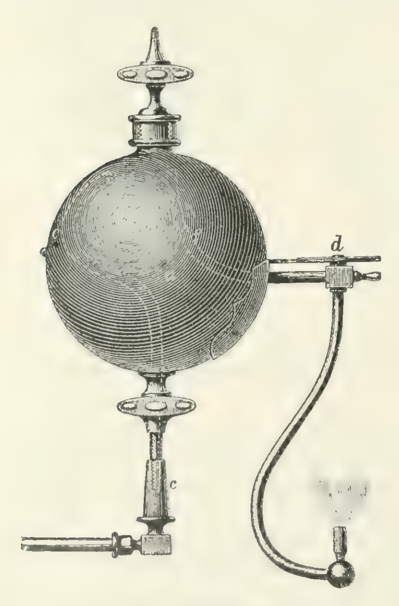


Fig. 215. Albokarbonlampe.

Einen Versuch, die Lichtwirkung des aus der Leitung kommenden Gases durch eine nachträgliche Karburirung in der Lampe zu verbessern, bezeichnet die von Sulzer in Winterthur herrührende Albokarbonlampe (Fig. 215). Sie enthält in der metallenen Hohlkugel *a* festes Naphtalin in Stangen oder grösseren Stücken, dem durch die über dem Brenner angebrachte Platte *d* Wärme zugeführt wird. Mit den so entwickelten Naphtalindämpfen belädt sich der durch *e* nach *f* die Hohlkugel passirende Gasstrom und giebt bei Anwendung enger Brennermündungen ein ruhiges weisses Licht.

Von sehr viel grösserer Bedeutung für die Steigerung des Lichteffekts einer gegebenen Leuchtgasmenge und zugleich ein Mittel zur Erzeugung einzelner Lichtquellen mit besonders intensiver Wirkung wurde die Anwendung der Wärmeregeneration auf die Beleuchtungstechnik. Als erster wies Chaussenot 1835 nach, dass die Leuchtkraft eines Argandbrenners, wenn man ihn mit einem zweiten Cylinder mit geschlossenem Boden umgiebt, so dass die Luft nur von oben zwischen beiden Cylindern eintreten kann, durch die so bewirkte

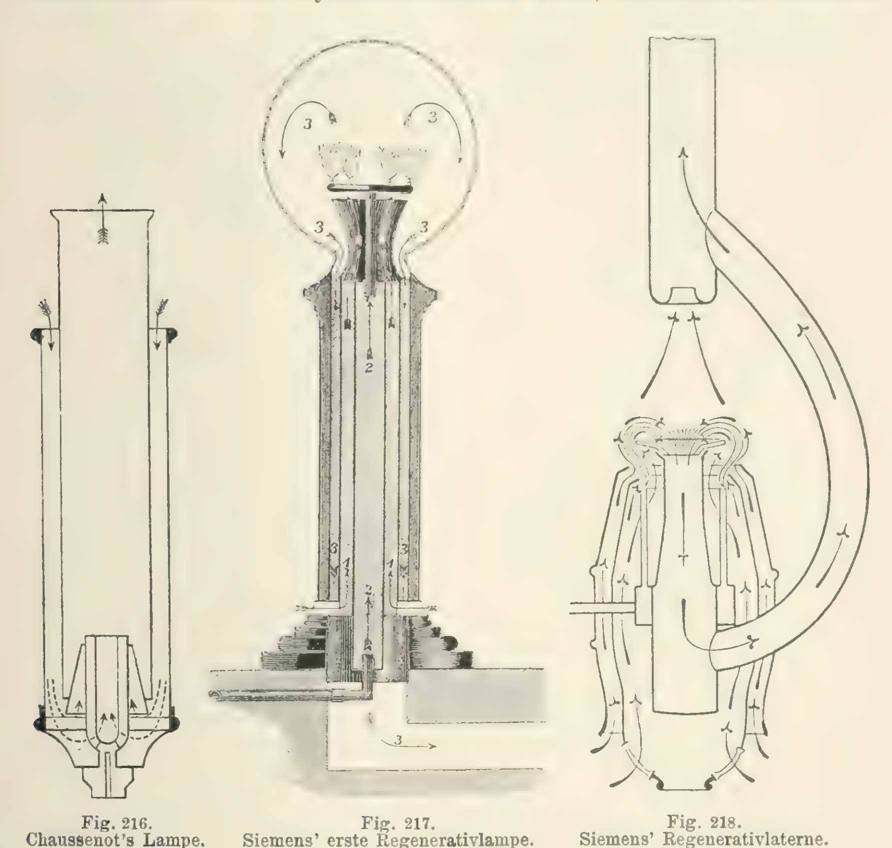


Fig. 216. Chaussenot's Lampe. Fig. 217. Siemens' erste Regenerativlampe. Fig. 218. Siemens' Regenerativlaterne.

Vorwärmung der Luft eine Vermehrung bis auf 33 % erreichen kann. Dieses Prinzip verwirklichte die ihm patentirte Lampe Fig. 216. Aehnliche Formen konstruirten 1843 Faraday sowie Ruther, die damit zugleich den Zweck verbanden, die Produkte der Verbrennung vom Eintritte in die Zimmerluft abzuhalten. Allein diese Lampen kamen ebenso wie ein 1854 von W. R. Bowditch (vergl. V. B. Lewes, The Murdoch Memorial Lecture. J. Gasbel. **1892**. 621; A. Elster, Gewbfl. Sitzber. **1887**. 228) konstruirter Argandbrenner mit zwei konzentrisch gestellten Cylindern bald wieder ausser Gebrauch, hauptsächlich weil die Umhüllung der Flamme durch die Regeneratoren, die deshalb aus Glas sein mussten, sich als unpraktisch erwies. Diesen Uebelstand beseitigte erst Fr. Siemens mit seiner 1879 in drei Formen — stehend, vertikal abwärts hängend

und horizontal — patentirten Regenerativlampe (D. R. P. 8423), indem er den Regenerator von der Lampe trennte und die Flamme der letzteren mit einer Glaskugel umgab, innerhalb deren die Gase in Folge der saugenden Wirkung eines mit der Lampe verbundenen Schornsteins die erforderliche Richtung einhalten, ohne der Flamme oder dem Luftzutritt zu derselben irgend welches Hinderniss zu bereiten. Fig. 217 zeigt die stehende Form der Lampe, die im unteren Theile der Glaskugel einen gewöhnlichen Gasbrenner aus sechs radial oder strahlen-

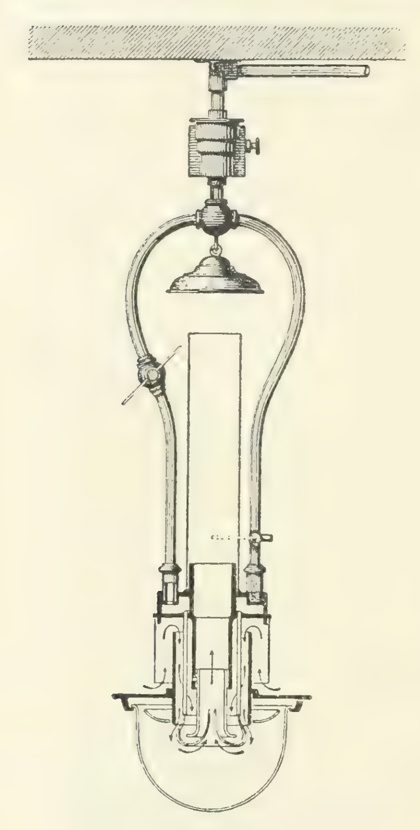


Fig. 219. Siemens' invertirter Regenerativ-(E-)Brenner.

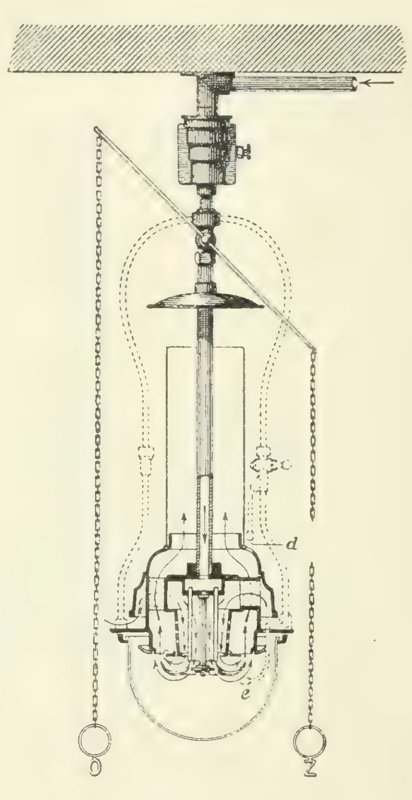


Fig. 220. Siemens' invertirter Regenerativ-(A-)Brenner.

förmig gruppirten Flammen enthält. Sämmtliche freien Räume der Rohre sind mit Drahtgeweben gefüllt, die Siemens mit dem Namen der Regeneratoren bezeichnet und welche dazu dienen, entweder Wärme von den hindurchstreichenden Gasen aufzunehmen oder an dieselben abzugeben. Während nun das mittelste Rohr das Brenngas zuführt, tritt die Luft von unten in den ringförmigen Raum des zweiten umschliessenden Rohres ein, um, dasselbe von unten nach oben durchstreichend, innerhalb der Glaskugel mit dem dort entströmenden Gase zu verbrennen. Die Verbrennungsprodukte der so gebildeten Flamme entweichen, von oben eintretend, durch den ringförmigen Theil des äusseren Rohres, den sie von oben nach unten durchstreichen, in einen Schornstein

oder in eine beliebige für diesen Zweck geeignete Hausesse. (Siehe die Pfeile, bei denen *1* den Weg der Verbrennungsluft, *2* den des Gases, *3* den der Verbrennungsprodukte bezeichnen.) — Das im ringförmigen Raume des äusseren Rohres befindliche Drahtgewebe, Regenerator genannt, wird also durch die aus der Kugel abziehenden Verbrennungsprodukte erwärmt, und zwar vorzugsweise der obere Theil desselben. Die so aufgestapelte Wärme wird, vermittelst Leitung und Strahlung, durch die Rohrwände hindurch auf den Regenerator des Luft zuführenden Rohres und auch noch weiter durch die Wandungen auf den Regenerator des innersten, Gas zuführenden Rohres übertragen. Luft sowohl als Brenngas werden auf diese Weise vorgewärmt und es wird sich der Grad der Vorwärmung steigern in dem Maasse, als die durch Vorwärmung der Luft und des Brenngases erhöhte Temperatur der Flamme den im äusseren Rohr befindlichen Regenerator in ansteigender Weise erwärmt. Die Tem-

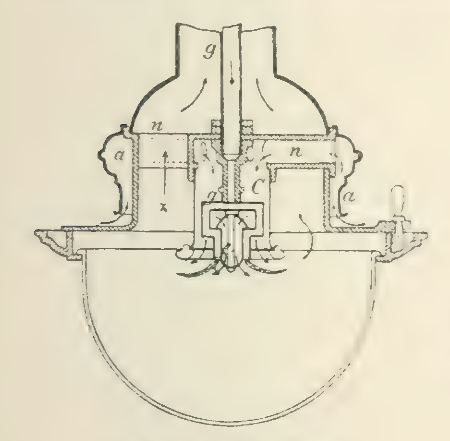


Fig. 221. Wenhamlampe.

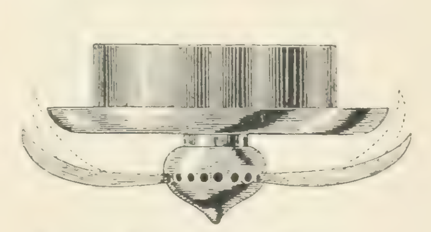


Fig. 222. Sternbrenner der Wenhamlampe.

peraturerhöhung und folglich auch die Steigerung des Lichteffekts der Gasflammen in der Glaskugel wird so lange fortdauern, bis die Abkühlung durch Strahlung sich mit der Wärmeerzeugung im Gleichgewicht befindet.

Durch weitere Verbesserungen wurde zunächst durch Siemens selber (vergl. D. R. P. 11721) diese typische Form umgestaltet. Indem er die ringförmige Flamme eng zwischen Wänden entlang führte und die Regeneratormündung in das Innere der Flamme verlegte, gelangte er zu einer äusserst straffen Flammenführung und ersparte so die Nothwendigkeit, die Flamme mit einer Glocke zu umhüllen; durch Herstellung des Regeneratorendes aus einem feuerbeständigen und Licht ausstrahlenden Materiale, Porzellan, erzielte er, dass die nach innen fallenden Lichtstrahlen nicht verschluckt, sondern nach aussen reflektirt und so zur Beleuchtung nutzbar gemacht werden. Bei der, besonders zur Herstellung sehr lichtstarker Laternen für Strassenbeleuchtung viel verwendeten Form Fig. 218 (D. R. P. 22042) sind Schutzgläser überhaupt entbehrlich, weil hier einerseits die Luftmündung des Regenerators bis über die Gasmündungen hinauf verlegt ist, so dass ein Theil des blau brennenden Flammenanfangs sich zwischen starren Schranken bewegen

muss; andererseits ist die Saugöffnung des Regenerators mit einem breiten Kragen versehen, gegen den die Flamme mit ihrer Luftumhüllung durch die Austrittsgeschwindigkeit gedrückt wird und an dem entlang gleitend sie sichere Führung gegen willkürliche Vibrationen findet; am Rande angekommen ist die Flamme bereits in der sicheren Obhut der Saugwirkung des Regenerators und damit ihre Stetigkeit auf dem ganzen Wege gesichert.

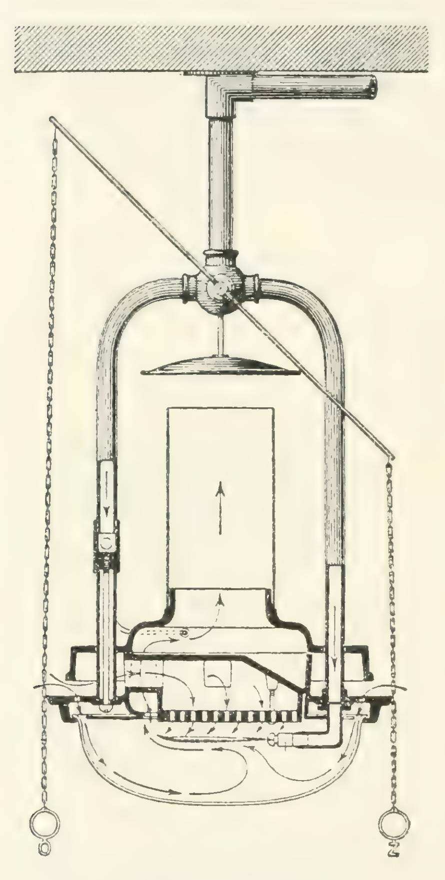


Fig. 223. Siemens' horizontaler Regenerativ-Schnittbrenner.

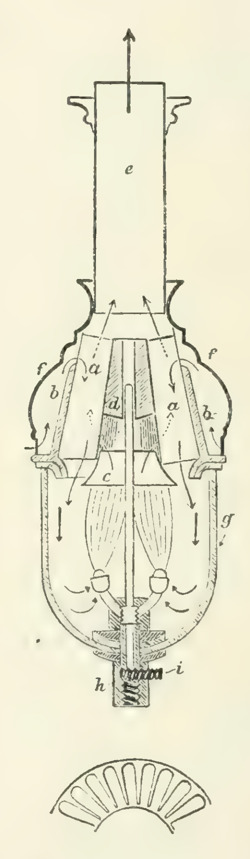


Fig. 224 u. 225. Schülke's „Regina"-Lampe.

Der Umstand, dass der nach unten fallende starke Schatten dieser Form sie zur Beleuchtung von Innenräumen ungeeignet erscheinen lässt, gab den Anlass zu weiterer Ausbildung der auch schon von Siemens in seinem ersten Patente ins Auge gefassten „invertirten" Brenner mit nach unten gerichteter Flamme und darüber befindlichem Regenerator. Nach diesem Prinzip, welches die umhüllende gläserne Halbkugel zur richtigen Führung der Gase nicht entbehren kann, ist eine grosse Anzahl von Lampen mit verschieden gerichteter Flamme ersonnen und in Gebrauch gekommen.

Von diesen seien ausführlich beschrieben:

Der invertirte Regenerativbrenner von Siemens, sowohl in der Form als „Einwärts-“(*E*-)Brenner, Fig. 219, wie auch als „Auswärts-“(*A*-)Brenner, Fig. 220, konstruirt, bei dem das Gas aus einzelnen kreisförmig angeordneten Brennerröhrchen um die Kante eines Porzellancylinders strömt und im Centrum der Lampe durch die Esse abzieht. Zur Zündung ist entweder bei *d* (Fig. 220) ein jedesmal zu entzündendes oder bei *e* ein dauernd brennendes Zündflämmchen angebracht.

Die (von Clark herrührende) Wenhamlampe (Fig. 221 u. 222), bei der das Gas durch Rohr *g* zum Specksteinbrenner *C* gelangt und aus den ringförmig angeordneten Löchern desselben austretend in horizontaler Flamme verbrennt, während die Verbrennungsluft bei *a* in den Aufsatz eintritt, durch die Querkanäle *n* und Raum *C* vorgewärmt wird und durch ein an den Brenner anschliessendes Sieb zur Flamme tritt; die Verbrennungsgase werden in der Richtung der Pfeile durch *z* nach oben abgeleitet. Eine Verbesserung hat die Lampe durch Anbringung des „Sternbrenners“ (Fig. 222) erhalten, der der Flamme eine günstige Form verleiht und leicht gereinigt resp. erneuert werden kann.

Siemens' horizontaler Regenerativschnittbrenner (Fig. 223), bei dem ein Schnittbrenner horizontal unterhalb einer durchlöcherten Emailplatte brennt, durch welche die vorgewärmte Luft zuströmt, während die Verbrennungsgase durch einen kreisförmigen Schlitz abziehen.

Die Glanzlichtlampe „Regina“ von Schülke, Brandholt & Co. (Fig. 224 und 225) enthält in einer Glasglocke mehrere gewöhnliche Schnittbrenner, denen die im Regenerator vorgewärmte Luft von oben zugeführt wird. In der Abbildung ist *a* der Regenerator, *b* dessen Asbestumkleidung, *c* ein Porzellanreflektor, *d* Vertheiler für die Verbrennungsgase, *e* und *f* Schornstein mit äusserem Mantel, *g* Glasglocke, *h* Verschraubung mit Brennergewinde und *i* Regulirschraube. Charakteristisch für die Lampe ist besonders die Einrichtung des in Fig. 225 im Horizontalschnitt gezeichneten Regenerators; durch einen faltig hin- und hergebogenen Blechring wird derselbe in einen inneren, die Verbrennungsgase aufnehmenden und einen äusseren, von der frischen Luft durchströmten, Raum zerlegt, deren vielfache einzelne Abtheilungen den Wärmeaustausch sehr begünstigen.

Andere mehr oder weniger glückliche Anwendungen des gleichen Prinzips sind unter den Namen Westphal's Regenerativlampe, Butzke's Intensivbrillantlampe, Sylvia-Regenerativgaslampe, Bandsept's Gasmultiplexlampe, Intensivlampen von Danischewsky, Seegrün, Schülke, O'Neill, Sugg u. A. bekannt.

Die Leistungsfähigkeit verschiedener Regenerativbrenner untersuchte E. Schilling, indem er Lampen, die alle um 300 l wirklichen Gasverbrauch haben, mit einander ver-



Fig. 226
Clamond's Brenner.

glich, während sie mit einem Gase gespeist wurden, das pro 100 l im Schnittbrenner horizontal gemessen, 10 Hefnerlichte gab. Die so entwickelte Leuchtkraft, auf 100 l Gasverbrauch bezogen, betrug:

Bezeichnung der Lampe	Leuchtkraft (Hefnerlicht) unter einem Winkel von							
	0°	35°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
Wenhamlampe	14,0	19,3	19,3	20,9	21,4	22,4	22,5	22,8
Bandseptlampe	16,6	18,3	18,9	19,9	20,3	21,2	21,7	21,4
Sternlampe	15,8	18,9	18,7	18,2	18,6	18,4	17,4	18,4
Siemens' invertirte Lampe	15,9	17,4	18,1	19,5	19,8	20,3	19,7	19,6
Westphallampe	14,4	17,2	18,5	19,2	19,8	20,2	20,0	19,7
Sylvialampe	12,9	17,2	18,0	18,9	19,5	19,6	19,3	19,0
Siemens' Flachbrenner .	13,2	22,2	23,8	25,8	27,4	28,0	28,1	28,5
Schnittbrenner	10,0	—	—	—	—	—	—	—

c) Glühlichtbeleuchtung. Einen anderen Weg schlägt die Glühlicht- oder Inkandescenz-Beleuchtung ein, welche die Flamme des verbrennenden Gases nur als Wärmequelle benutzt, um einen festen unverbrennlichen Körper in Gluth zu versetzen. Die älteste Anwendung dieses Prinzips dürfte Drummond 1826 bei seinem „Hydroxygen- oder Siderallicht“ gemacht haben, zu dessen Erzeugung Kalk- oder Magnesiastifte in der Flamme des

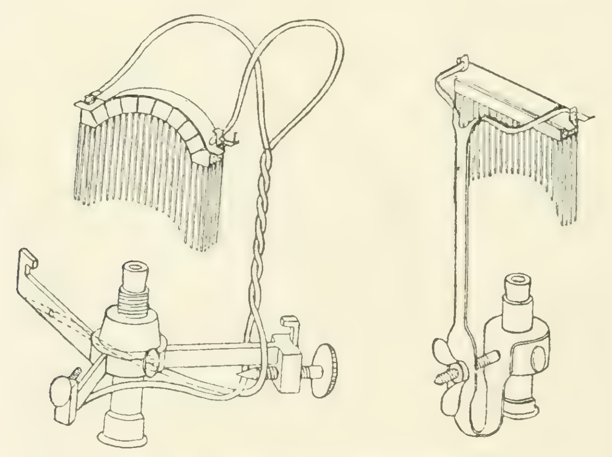
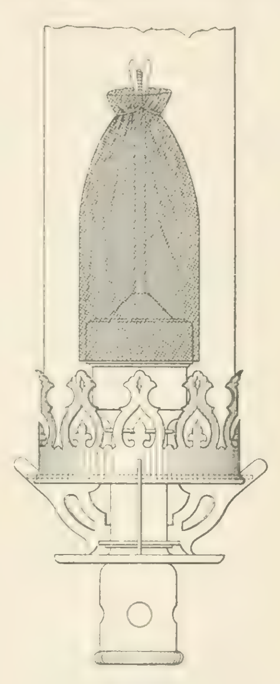


Fig. 227 u. 228. Fahnejhelm's Brenner.

Knallgases auf Weissgluth gebracht wurden; als sehr starke Lichtquelle fand dasselbe bei Leuchtthürmen, für Signale sowie für Projektionsapparate, besonders vor Einführung des elektrischen Bogenlichtes vielfache Anwendung. — Gillard liess 1846 sein Wassergas aus einem Argandbrenner ausströmen und brachte in der Flamme desselben ein korbartiges Netzwerk von Platindraht zum Glühen, welche Beleuchtungsweise zuerst in Passy bei Paris versucht wurde und dann während der Jahre 1856 bis 1865 in Narbonne zur Strassenbeleuch-

tung in Gebrauch stand. — Bei Tessié du Motay's „Hydroxygenlicht“, mit dem 1867 die Plätze vor den Tuilerien und dem Hôtel de ville in Paris beleuchtet wurden, glühten Zirkonstifte in Flammen von Steinkohlenleuchtgas mit beigemischtem Sauerstoff. — Nach dem gleichen Prinzip konstruirte Linnemann (Sitzungsber. d. kaiserl. Akademie d. Wissensch. zu Wien. 92. [1885.] 1248; J. Gasbel. **1886.** 633) 1885 seinen hauptsächlich für Demonstrations- u. a. wissenschaftliche Zwecke bestimmten Zirkonbrenner. — Leuchtgas im Gemische mit atmosphärischer Luft, aber mit Vorwärmung nach Art der Regenerativbrenner erhitzt in Clamond's Brenner (D. **251.** 454; **267.** 93; J. des usines à gaz. **11.** [1887.] 367) (Fig. 226) ein Geflecht von Magnesia, während in Fahnejhelm's Brenner (D. R. P. 29498; 34807; 62020) (Fig. 227 u. 228) der Glühkörper aus einer Anzahl von Magnesiastiften besteht, die in einem Bügel kammartig vereinigt sind und durch Wassergas erhitzt werden.


Fig. 229.
Auer's Glühlichtbrenner.

Im Gegensatze zu allen bisher genannten Vorrichtungen, die entweder nur besonderen Zwecken dienen oder keine grosse Verbreitung zu gewinnen vermochten, hat sich das Gasglühlicht von Auer v. Welsbach (D. R. P. 39162; 41945; 43991; 44016; 74745, vergl. Fähndrich, J. Gasbel. **1893.** 527; Killing, J. Gasbel. **1896.** 697) in neuester Zeit für Zimmer- und Strassenbeleuchtung eine ausserordentliche Beliebtheit zu erringen gewusst. Dieselbe gründet sich wohl hauptsächlich darauf, dass es auf jeder vorhandenen Gasleitung ohne grosse Schwierigkeiten angebracht werden kann, heller und bei längerem Gebrauch wesentlich billiger und mit geringerer Wärmeentwickelung brennt, als die gebräuchlichen Leuchtgasflammen, während die in grosser Zerbrechlichkeit des Glühkörpers und blasser Farbe des Lichtes bestehenden Nachtheile dagegen zurücktreten. Auer benutzt für seinen Brenner Fig. 229 eine durch angesaugte atmosphärische Luft nach dem Prinzip des Bunsenbrenners nicht leuchtend gemachte Gasflamme und einen eigenthümlichen, schon bei dieser relativ niedrigen Hitze (1350° C.) hellleuchtenden Glühkörper, aus den durch ein besonders grosses Lichtemissionsvermögen ausgezeichneten Erden aus der Gruppe der Ceritmetalle. Zur Herstellung desselben wird ein cylindrisches Baumwollgewebe (der „Glühstrumpf“) mit den Nitraten der betreffenden Oxyde getränkt und auf dem Brenner verascht; die in der Form des Gewebes zurückbleibende sehr poröse Asche bildet den Träger des Lichtes, dessen Farbe je nach der Art und Menge der angewandten Oxyde wechselt. Ueber dieses Verhältniss giebt Mac Kean (Soc. ch. J. **10.** 196) folgende Einzelheiten:

Einzelheiten über die Glühkörper.

Zusammensetzung des Glühkörpers in 100 Gew.-Theilen Oxyde der Metalle								Farbe des Lichts
Cer	Didym	Erbium	Lanthan	Niob	Thorium	Yttrium	Zirkon	
—	—	—	40	—	20	—	40	weiss
—	—	—	60	—	—	—	40	weiss
—	—	—	—	—	80	20	—	weiss
2	—	—	40	—	28	—	30	gelb
3	—	—	50	—	—	—	47	gelb
—	3	—	40	—	30	—	27	orange-gelb
—	—	—	50	10	40	—	—	orange-gelb
—	—	30	20	—	50	—	—	grün

Die am besten bewährte und jetzt fast allgemein angewandte Masse für die Glühkörper besteht aus einem nur 0,3 bis 2 % — zumeist etwa 1 % — Ceroxyd enthaltenden Thoroxyd.

Als Rohmaterial zur Abscheidung der für diese Beleuchtung in grossen Mengen gebrauchten seltenen Erden verarbeitet man neben Zirkon aus Nord-Carolina jetzt hauptsächlich die in Nord- und Süd-Carolina, Australien, Brasilien und am Ural reichlich vorhandenen Monazitsande — hauptsächlich aus Phosphaten und Silikaten von Cer, Thor, Lanthan und Didym bestehend — während die Verwendung der norwegischen Thorite sehr zurückgegangen ist.

Neuerdings sind vielfach transportable Lampen konstruirt worden, in denen der Glühkörper durch Spiritus- oder Petroleumdämpfe zum Glühen erhitzt wird.

Lichtmessung.

Da ein absolutes Maass für die Stärke des von einem Körper ausgestrahlten Lichtes nicht existirt, sind wir darauf angewiesen, konventionelle Normaleinheiten aufzustellen und durch Vergleichung mit diesen die Stärke unserer Lichtquellen zu messen. Als solche Einheiten wurden meist Kerzen von bestimmtem Material und Gehalt benutzt, so die englische Normalkerze aus Walrath, sechs auf ein Pfund gehend und in 1 Stunde 120 grains = 7,78 g konsumirend, oder die im Jahre 1872 eingeführte deutsche Normalkerze aus Paraffin, sechs auf 1 Pfund gehend mit 20 mm Durchmesser und 24fädigem, pro laufenden Meter 0,668 g wiegendem Dochte, die bei einer Flammenhöhe von 50 mm als Maasseinheit zu dienen hat, während in Frankreich die Carcel'sche Uhrlampe mit einem stündlichen Konsum von 42 g Oel als Grundlage für Messungen dient. Da diese Einheiten nicht genügende Konstanz besitzen, wurden zahlreiche andere Vorrichtungen vorgeschlagen und versucht; in Deutschland ist die von v. Hefner-Alteneck konstruirte und mit einer Flüssigkeit von konstanter Zusammensetzung gespeiste Amylacetatlampe von den betheiligten Kreisen als Normalmaass angenommen und wird von der physikalisch-technischen Reichsanstalt geaicht und beglaubigt.

Die Lichteinheit des Hefnerlichtes ist die Leuchtkraft einer in ruhig stehender, reiner atmosphärischer Luft brennenden Flamme, welche aus dem Querschnitte eines massiven, mit Amylacetat gesättigten Dochtes

aufsteigt, der ein kreisrundes Dochtröhrchen aus Neusilber von 8 mm innerem und 8,3 mm äusserem Durchmesser und 25 mm freistehender Länge vollkommen ausfüllt, bei einer Flammenhöhe von 40 mm, vom Rande des Dochtröhrchens aus und wenigstens 10 Minuten nach dem Anzünden gemessen [1]).

Zur Umrechnung der älteren Einheiten auf diese diene folgende von E. Schilling gegebene Tabelle:

Hefnerlicht, 40 mm Flammenhöhe	Deutsche Vereinsparaffinkerze, 50 mm Flammenhöhe	Englische Walrathkerze (sperm candle) 120 grain Konsum pro Stunde = 45 mm Flammenhöhe	Münchener Stearinkerze, 52 mm Flammenhöhe	Carcellampe, 42 g Oelverbrauch pro Stunde
1.000	0.833	0,910	0,733	0,095
1,200	1.000	1.092	0,887	0.114
1.099	0.915	1,000	0,806	0,104
1.364	1.136	1,241	1.000	0.130
10.526	8.768	9.600	7.716	1,000

Um nun die von einer beliebigen Lichtquelle ausgehende Helligkeit zu messen und auf die zu Grunde gelegte Lichteinheit zurückzuführen, dienen die Photometer. Die Anwendung dieser Apparate beruht im Allgemeinen darauf, zwei Flächen von der zu messenden und einer normalen Lichtquelle bestrahlen zu lassen und die Entfernung der letzteren von dem Apparate so lange zu verändern, bis die beiden Flächen gleich hell erscheinen. Unter Berücksichtigung des Gesetzes, dass die Lichtwirkung umgekehrt proportional dem Quadrate der Entfernung sich verändert, ergiebt sich daraus das gesuchte Stärkeverhältniss der beiden Lichtquellen. Zur Lösung dieser Aufgabe verglich Rumford (Phil. Trans. **84**. 67) die Stärke der beiden Schatten, die ein von zwei Lichtquellen beleuchteter aufrecht stehender Stab auf einen dahinter befindlichen weissen Schirm wirft; Ritchie (Schweigger's Jahrbuch etc. 46) beobachtete 1825 die Helligkeit zweier neben einander sichtbaren weissen Papierflächen, von denen jede durch eine der beiden Lichtquellen beleuchtet wird; nur wenig abweichend ist die Konstruktion von Foucault's Photometer. Während andere Physiker sich anderer Vorrichtungen bedienten, begründete Bunsen (1857) sein Fettfleckphotometer [2]) auf folgende, noch heute in Anwendung befindliche Erscheinung: Weisses Papier ist schwach durchscheinend für Licht und erlangt diese Eigenschaft durch Tränken mit Fett (Oel oder

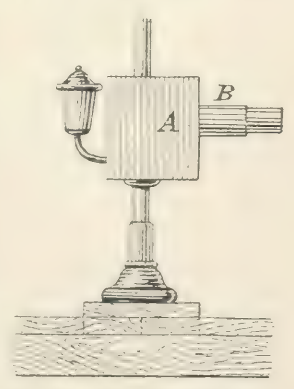


Fig 230. Bunsen's Photometer.

[1]) Vorschriften für die Konstruktion, Handhabung und Prüfung der Lampe, sowie für die Prüfung des anzuwendenden Amylacetats nach den Angaben der physikal.-techn. Reichsanstalt sind ausführlich mitgetheilt in der Z. f. Instrumentenkunde. **1893**. 257, sowie J. Gasbel. **1893**. 341.

[2]) Von Bunsen selbst nur in der ursprünglichen Form mit Papierschichten verschiedener Dicke beschrieben (1843) P. A. **60**. 402; A. ch. phys. (3) **8**. 28.

Paraffin) in höherem Grade. In Folge dessen wird ein Fettfleck auf einer sonst nicht befetteten Papierfläche, die von hinten heller beleuchtet ist als von vorne, hell auf dunklem Grunde, wenn sie von vorne heller beleuchtet wird als von hinten, dunkel auf hellem Grunde erscheinen, hingegen bei gleicher Beleuchtung von beiden Seiten sich nicht mehr von der Umgebung abheben. Die ursprüngliche Form dieses Photometers stellt Fig. 230 (nach Fischer) dar. Der geschwärzte Blechkasten A enthält die als Vergleichslichtquelle dienende Lampe, die äussere Oeffnung des Auszugsrohrs B trägt einen Papierschirm mit dem Fettfleck. Um mit dieser Vorrichtung die Stärke einer Lichtquelle, z. B. Gasflamme, zu bestimmen, ermittelt man zuerst den Abstand l, in welchen man die Flamme einer Normalkerze und dann den Abstand L, in welchen man die Gasflamme

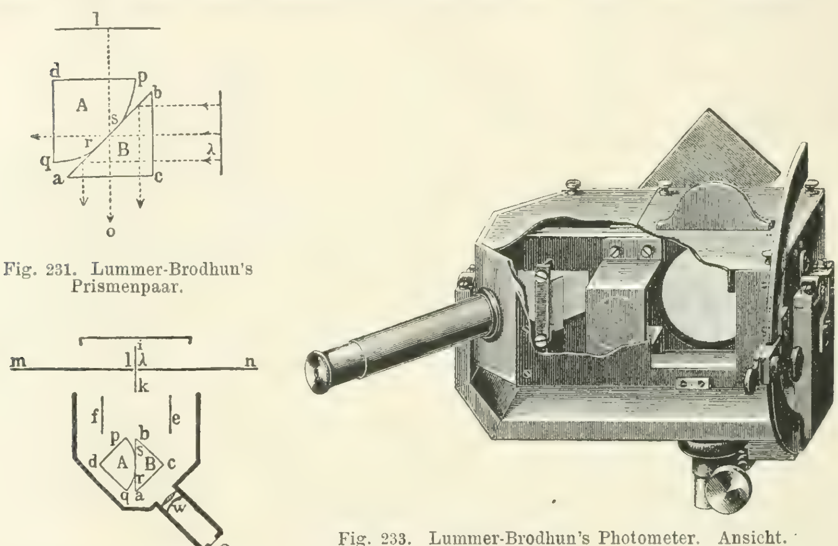


Fig. 231. Lummer-Brodhun's Prismenpaar.

Fig. 232. Lummer-Brodhun's Photometer (schematisch).

Fig. 233. Lummer-Brodhun's Photometer. Ansicht.

bringen muss, damit der Fettfleck verschwindet. Die gesuchte Lichtstärke J ist alsdann $J = i\frac{L^2}{l^2}$, wenn i die Lichtstärke der Normalkerze bezeichnet.

Nach diesem Prinzip ist ein grosser Theil der heute gebräuchlichen Lichtmessvorrichtungen eingerichtet, die entsprechend den besonderen Verhältnissen im Einzelnen mancherlei Abweichungen zeigen. So führte die, besonders seit Einführung der invertirten Intensivbrenner zu Tage getretene, Nothwendigkeit, die von einer Lichtquelle schräg abwärts gehenden Strahlen zu messen, zu dem Elster'schen Winkelphotometer, welches ohne Einschaltung von Spiegeln durch Verschiebung der Messvorrichtung um messbare Winkel diese Forderung erfüllt.

Um ferner die Ungenauigkeiten auszuschliessen, die durch die verschiedene Farbe der jetzt gebräuchlichen Lichtquellen (Gaslicht, Auer's Gasglühlicht, elektrische Lampen) beim Vergleich der beiden

Seiten des Photometerschirms veranlasst werden können, schlug Wybauw (Bl. soc. belge d'él. 2. 5.) vor, von den beiden Flächen des Photometers die eine durch die Strahlen der einen Lichtquelle wie gewöhnlich zu beleuchten, die andere aber durch einen bekannten, berechenbaren Bruchtheil derselben Strahlen, zu welchen dann so viel Licht von der Vergleichsquelle hinzugefügt wird, dass die Beleuchtung beider Flächen die gleiche ist. Das führte zur Konstruktion von Krüss' Kompensationsphotometer (D. R. P. 34 627; D. 260. 73), bei dem dieser Zweck durch geeignete Anbringung einer Spiegelvorrichtung erreicht wird.

Einen Ersatz des, manche Unvollkommenheiten bietenden Papierschirms mit dem Fettfleck durch eine rein optische Vorrichtung konstruirten Lummer und Brodhun (Instr. 9. 23. 41, 461; 12. 41, 132; J. Gasbel. 1889. 385; 1892. 573; 1894. 61). Dieselbe besteht aus den in Fig. 231 in horizontalem Durchschnitte gezeichneten zwei Glasprismen, von denen B ein gewöhnliches total reflektirendes Prisma mit genau ebener Hypotenusenfläche ab ist, während bei A nur die

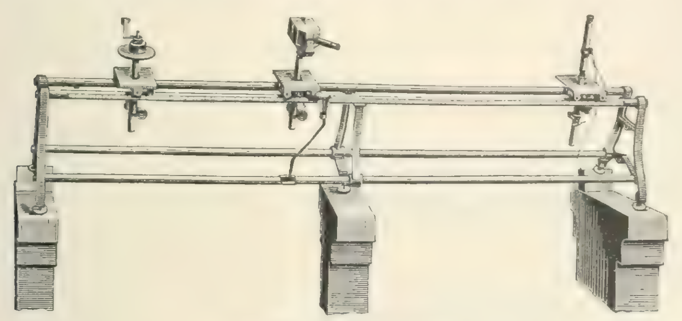


Fig. 234. Photometerbank.

Kreisfläche rs absolut eben ist, der übrige Theil qr und sp dagegen eine Kugelzone bildet. Man presst die beiden Prismen bei rs so innig an einander, dass alles irgend woher auf diese Berührungsfläche fallende Licht vollständig hindurchgeht. Das bei o befindliche Auge wird also Licht von l nur durch die Berührungsfläche rs hindurch erhalten, dagegen von λ her nur diejenigen Strahlen, welche an ar und sb total reflektirt werden. Sind l und λ diffus leuchtende Flächen und ist das Auge auf die Fläche $arsb$ eingestellt, so erblickt es im Allgemeinen einen scharf begrenzten hellen oder dunklen elliptischen Fleck in einem gleichmässig erleuchteten Felde. Bei Gleichheit der Lichtquellen verschwindet dieser Fleck vollkommen. Fig. 232 zeigt die Anordnung des mit dieser Vorrichtung versehenen Photometers. Lothrecht zur Achse der Photometerbank mn steht der Schirm ik; er besteht aus zwei Papierblättern, zwischen welche Stanniol gelegt ist. Das diffuse, vom Schirm ausgehende Licht fällt auf die Spiegel e und f, welche es senkrecht auf die Kathetenflächen bc und dp der Prismenkombination werfen. Der Beobachter bei O stellt durch die verschiebbare Lupe w scharf auf die Fläche $arsb$ ein. Die Montirung dieser Vorrichtung im Photometergehäuse und dessen Aufstellung auf der Photometerbank in Verbindung mit den zu vergleichenden Lichtquellen in der Form, wie sie für praktische Zwecke in der Dunkelkammer her-

zurichten sind, zeigen Fig. 233 resp. 234 in Ausführung von der Firma F. Schmidt & Hänsch in Berlin.

Dazu hat der Verein der Deutschen Gas- und Wasserfachmänner folgende Dimensionen festgesetzt: die Entfernung der Endpunkte der Photometerbank ist 2,5 m, diejenige von Einheitslichtquelle und Photometerschirm 30 cm, wenn beide fest verbunden sind. Die Tischhöhe wird zu 80 cm, dic Bockhöhe des Photometers zu 75 cm angenommen.

Besonders zur Bestimmung der Helligkeit diffus beleuchteter Flächen, die z. B. bei der Beurtheilung von Beleuchtungsanlagen in geschlossenen Räumen von praktischer Bedeutung ist, eignet sich das Photometer von L. Weber (Wiedem. A. **20**. 326), Fig. 235. Der feste Tubus A desselben trägt aussen seiner ganzen Länge nach eine Millimetertheilung, innen ist er auf der Wandung tief geschwärzt und enthält einen senkrecht zur Länge gestellten Rahmen mit runder Milchglasscheibe. Dieser Rahmen ist durch Drehung des mit Trieb versehenen Knopfes f in der Länge von A verschiebbar, während der damit verbundene Zeiger seine Stellung aussen auf der Skala angiebt. Rechts ist an das Ende von A mittelst Bayonnettverschluss ein Gehäuse für eine Benzinkerze angesetzt, welches gegen den Hohlraum von A durch eine Glasscheibe zur Sicherung der gleichmässigen Luftzufuhr zur Lampe abgeschlossen ist und Vorrichtungen zur Messung und Regulirung der Flammenhöhe enthält. An dem anderen verjüngten Ende von A ist rechtwinklig drehbar und durch eine Schraube führbar der Tubus B befestigt, dessen Drehungswinkel auf einem Gradbogen abgelesen werden kann. In der Mitte von B und gegenüber der Mittelachse von A befindet sich ein Lummer-Brodhun'sches Prismenpaar, durch welches das in dem an B befestigten Okular erscheinende Gesichtsfeld in einen mittleren kreisförmigen und einen äusseren ringförmigen Theil zerlegt wird; davon enthält ersterer nur Licht, das in in der Richtung des Tubus B eintritt, letzterer nur solches, das aus A kommt. Ist in beiden Theilen gleiche Farbe und gleiche Intensität vorhanden, so verschwimmt die Grenze und das Gesichtsfeld bildet eine vollständig gleichförmige Kreisfläche. Das dem Okular entgegengesetzte Ende des Tubus B besteht aus einem viereckigen Blechkasten g, auf welchen noch ein Abblendungsrohr zum Abschlusse seitlichen Lichtes gesetzt werden kann. In den Kasten g können seitwärts eine oder mehrere Milchglasplatten geschoben werden. Ein am Okulartheile befindlicher Schieber mit einer rothen, einer grünen Glasplatte und einem offenen Ausschnitt erlaubt Einstellungen in natürlichem (weissem), rothem oder grünem Lichte. Um eine Messung mit dem Apparat aus-

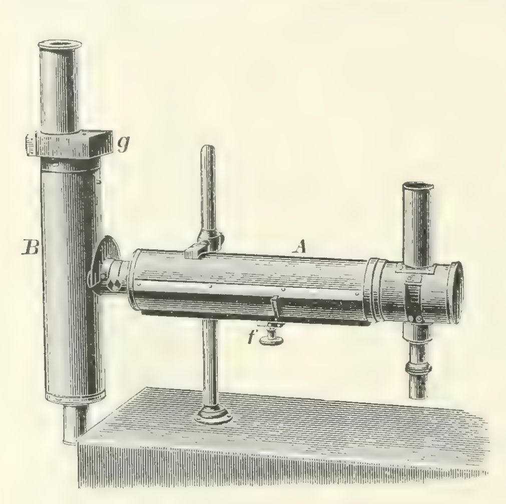


Fig. 235. Weber's Photometer.

zuführen, richtet man Tubus B gegen das Objekt und verschiebt die in A bewegliche Milchglasplatte durch Drehen von f bis das Gesichtsfeld gleichförmig wird und liest die Entfernung der Milchglasplatte von der Benzinkerze ab. Als Einheit für Flächenhelligkeit dient die „Meterkerze“, d. h. die Helligkeit, die die Lichteinheit auf 1 m Entfernung austrahlt.

Diesen Apparaten kann als neuester noch Brodhun's Strassenphotometer angeschlossen werden, welches besonders für Lichtmessungen im Freien bestimmt ist, aber auch sonst für jede photometrische Messung, namentlich beim Mangel einer Dunkelkammer, geeignet ist. Dasselbe ist in den Fig. 236, 237 u. 238 (nach den gefälligst von Herrn Dr. Brodhun zur Verfügung gestellten Originalabbildungen)

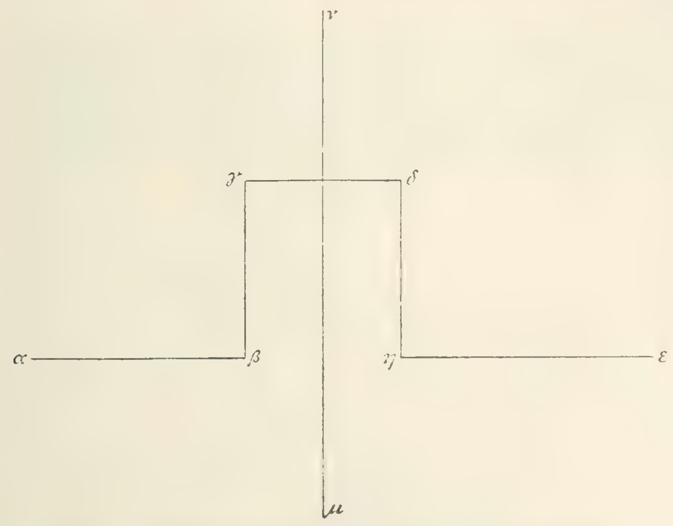


Fig. 236. Brodhun's Strassenphotometer. Gang der Lichtstrahlen.

dargestellt. Als Vergleichslichtquelle dient eine kleine elektrische Glühlampe (zu 4 bis 6 Volt), die sich im Gehäuse A befindet. Sie wird von tragbareu Akkumulatoren gespeist und mit konstanter Spannung gebrannt, was mit Hülfe eines Regulirwiderstandes und eines geeigneten Spannungsmessers (z. B. von Weston) bewirkt wird. Wenn man ausgesuchte, gute Glühlampen benutzt und sie mit einer so geringen Spannung brennen lässt, dass sie Licht etwa von der Farbe des Hefnerlichtes ausstrahlen, so hält sich die Lichtstärke lange Zeit konstant. Das Licht der Glühlampe fällt auf eine Milchglasplatte a, die das eine Photometerfeld bildet; die Entfernung derselben von der Glühlampe lässt sich verändern. Von a wird durch die Linsen b und c bei d ein Bild entworfen. Auf diesem Wege passiren die Lichtstrahlen eine Vorrichtung zur messbaren Schwächung des Lichtes, die auf demselben Prinzip beruht, wie der Aubert'sche Episkotister und der Farbenkreisel: wenn man in den Gang von Lichtstrahlen, die eine diffuse Fläche beleuchten, senkrecht zur Strahlenrichtung eine rotirende undurchsichtige Scheibe bringt, von der ein Sektor ausgeschnitten ist, so wird die Fläche bei langsamer Rotation intermittirend, bei schneller Rotation aber gleich-

mässig erleuchtet erscheinen: im letzteren Falle ist die Helligkeit proportional der Grösse des ausgeschnittenen Sektors. Die Lichtschwächungsvorrichtung des Photometers entspricht nun solchem rotirenden Sektor, doch ist, um die Grösse des Sektors beliebig verändern zu können, die Einrichtung so umgekehrt, dass die Lichtstrahlen rotiren und der Sektor feststeht. Zu diesem Zwecke wird durch wiederholte Totalreflexion bewirkt, dass die Lichtstrahlen einen Bügel $\alpha\beta\gamma\delta\eta\varepsilon$ (Fig. 236) beschreiben. Dieser Bügel dreht sich um $\alpha\beta\eta\varepsilon$ als Achse und sein mittlerer Theil $\gamma\delta$ wird durch einen feststehenden Sektor $\mu\nu$

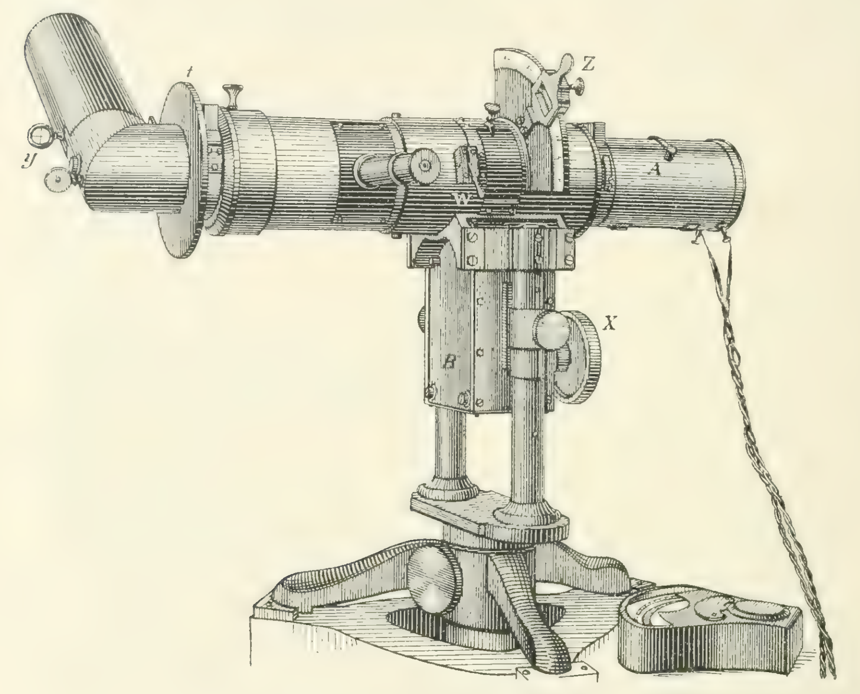


Fig. 237. Brodhun's Strassenphotometer.

senkrecht geschnitten, dessen Centrum in der Achse $\alpha\beta\eta\varepsilon$ liegt. Zur Erzielung dieses Weges werden die aus Linse b tretenden parallelen Lichtstrahlen zunächst in dem Glasparallelopiped e zweimal total reflektirt, passiren dann den Sektor gh, danach ein zweites Glasparallelopiped f und treffen nun auf die Linse c. Die Glasparallelopipede sind fest mit einander und der Achse ii' verbunden, die mit Hülfe eines Uhrwerks B (Fig. 237) in schnelle Umdrehung versetzt werden kann. Der veränderliche Sektor (Fig. 238b) besteht aus zwei auf einander liegenden Scheiben, deren jede zwei symmetrische Ausschnitte von 90° Grösse enthält. Mittelst des Handgriffes z, der an einem Gradbogen gleitet, kann man die eine Scheibe gegen die andere verstellen und so zwei Sektorenausschnitte von beliebiger Grösse zwischen 0 und 90° hervorbringen. Bei d befindet sich ein Photometerwürfel für Gleichheit und Kontrast nach L u m m e r - B r o d h u n (Z. Instrumk. **1889**. 461), dessen Photometerfelder durch Lupe k betrachtet werden. Das Licht,

dessen Stärke gemessen werden soll, fällt durch Rohr *l* auf den Spiegel *m* und von dort auf die Milchglasplatte *n*. Von dieser entwerfen die Linsen *o* und *p* ein Bild bei *d*. Das Licht der Milchglasplatten *a* und *n* — und zwar das der ersteren nach messbarer Schwächung durch den Sektorenapparat — gelangt also im Photometerwürfel zur Vergleichung und man kann durch den Handgriff *z* eine Einstellung hervorbringen, so lange bei möglichst weiter Oeffnung der Sektoren (je 90°) der Theil des Photometerfeldes, der von *a* aus beleuchtet wird, heller ist, als der von *b* aus beleuchtete. Ist das nicht der Fall, so muss man bei *n* absorbirende Platten (Rauch- oder Milchglas) von bekannter Absorption einschalten. Ausserdem ist für sehr starke Lichtquellen

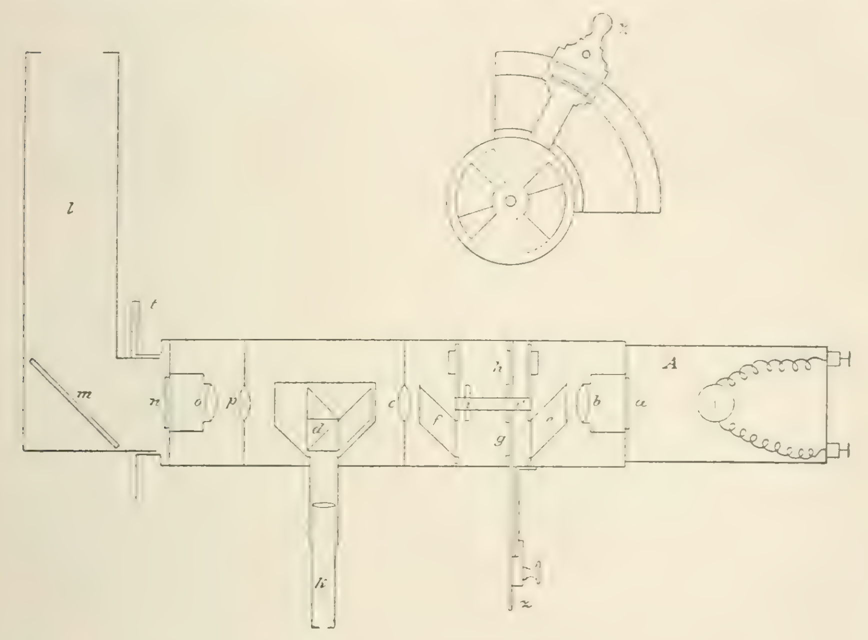


Fig: 238 a und b. Brodhun's Strassenphotometer (schematisch).

die Einrichtung getroffen, dass der schwächende Sektorenapparat zwischen die zu messende Lichtquelle und den Photometerwürfel (anstatt zwischen Vergleichslichtquelle und Photometerwürfel) eingeschaltet werden kann.

Der Apparat ist auf einem Dreifuss befestigt und wird mit Hülfe einer Libelle orientirt. Er ist drehbar um eine vertikale Achse, während Rohr *l* um eine horizontale Achse, die mit der gemeinsamen Achse der Linsen und der Rotationsachse der Prismen zusammenfällt, gedreht werden kann. Letztere Drehung kann an einem Theilkreise *t* abgelesen werden, dessen Nullpunkt angezeigt wird, wenn das Rohr horizontal steht. Die Milchglasplatten lassen sich von aussen einschieben, so dass man Platten von verschiedener Absorptionsfähigkeit anwenden kann.

Zur Messung von Lichtquellen, die als punktförmig anzusehen sind, stellt man den Apparat in geeigneter Entfernung von der Licht-

quelle auf, orientirt ihn mit Hülfe der Libelle, richtet mit Hülfe des Visirs y das Rohr durch Drehung um die vertikale und die horizontale Achse so, dass die Lichtstrahlen in Rohr l parallel seiner Achse einfallen, giebt der Vergleichslichtquelle die richtige Spannung, zieht das Uhrwerk durch Drehung der Scheibe X auf, lässt durch Lösung des Hebels W die Prismen rotiren, stellt mit dem Handgriff Z ein und liest dann den eingestellten Winkel λ ab. Ausserdem bestimmt man die Entfernung r zwischen der gemessenen Lichtquelle und der Milchglasplatte sowie den bei t einstehenden Winkel ω, letzteres um festzustellen, unter welchem Ausstrahlungswinkel gemessen wurde. Dann ist die Lichtmenge, die von der Lichtquelle unter dem Winkel ω ausgesandt wird:

$$J = r^2 \lambda C,$$

worin C eine Konstante des Instruments darstellt. Diese Konstante bestimmt man besonders, indem man eine Lichtquelle von bekannter Stärke, etwa die Hefnerlampe, an die Stelle der zu messenden Lichtquelle treten lässt. Bezeichnet in diesem Falle r_1 die Entfernung der Hefnerlampe von der Milchglasplatte n, λ_1 den eingestellten Winkel, so ist

$$1 = r_1{}^2 \lambda_1 C, \text{ also } C = \frac{1}{r_1{}^2 \lambda_1}.$$

Durch Verändern der Entfernung zwischen Glühlampe und Milchglasplatte a, sowie durch Benutzung verschieden stark absorbirender Milchglasplatten kann man die Grösse C so feststellen, dass sie eine einfache Zahl bildet. Wird z. B. $C = 1$ gemacht und die Entfernung r gleich 1 m gewählt, so liest man die Lichtstärke direkt in Hefnerlicht ab, hat also gar nicht zu rechnen.

Für die Messung diffusen Lichtes und der Beleuchtungsstärke entfernt man Milchglasplatte n und Linse o und richtet den Tubus l auf die Fläche, welche photometrirt werden soll; im Uebrigen verfährt man wie oben. Hat man den Winkel λ_2 eingestellt, so ist die zu bestimmende Grösse

$$L = \lambda_2 C_1,$$

wo C_1 wieder besonders bestimmt werden muss. Dazu richtet man den Tubus auf eine weisse matte Tafel, die nur durch eine Lichtquelle von bekannter Stärke (Hefnerlampe) beleuchtet ist.

Für Messungen im Zimmer kann man natürlich die Glühlampe durch eine offen brennende, genügend konstante Vergleichslichtquelle ersetzen. Gehäuse A wird dann entsprechend abgeändert.

Einen Vergleich der Leistungsfähigkeit und des Materialbedarfs der einzelnen Beleuchtungsmethoden gestattet die auf S. 353 und 354 folgende Uebersicht[1]).

Nach Feldmann (J. Gasbel. 1893. 222) beträgt der Bruchtheil der durch die Verbrennung unserer künstlichen Beleuchtungsmittel erzeugten Energie, welcher in, unserem Auge sichtbare Lichtstrahlen

---

[1]) Unter Reduktion der Lichtstärken auf Hefnerlichte nach den S. 345 gegebenen Verhältnisszahlen.

Leistungsfähigkeit und Materialbedarf der einzelnen Beleuchtungsmethoden.

Lichtquelle	Lichtstärke in Hefnerlichten	Materialverbrauch per Stunde	Materialverbrauch per Stunde und Hefnerlicht	Bemerkungen	Beobachter
		g	g		
Kerzen.					
Stearinkerzen von A. Motard & Co., Berlin, Prima	1,09	8,577	7,868	—	Bunte u. Scheithauer [1])
Desgl., Tertia	0,91	8,719	9,581	—	
Desgl. von Overbeck & Sohn, Dortmund (Adlerkerzen), Prima	1,23	9,637	7,835	—	„
Desgl. von J. G. Siegert & Sohn, Neuwied	1,79	10,899	6,088	—	„
Paraffinkerzen der Riebeck-schen Montanwerke A.-G. in Halle a. S. (Brillantparaffinkerzen)	1,35	8,468	6,273	—	„
Kompositionskerzen (2 Thle. Paraffin und 1 Thl. Stearin) der Riebeck'schen Montanwerke	1,23	8,536	6.930	—	„
Oellampen.					
Moderateurlampe	10,95	36	3,289	doppelt. Luftzug, gerein. u. filtr. Rüböl	Baille u. Féry [2])
Dieselbe, gewöhnliche Art	11,16	42	3,765	Gerein. u. filtr. Rüböl	„
Desgl.	9.89	46	4,650	Gewöhnl. Rüböl	„
Carcellampe	10,53	42	3,990	Gerein. u. filtr. Rüböl	„
Petroleumlampen.					
Lampen mit flachem Docht	8,53	20	2.345	Docht 13 mm breit	„
Desgl.	22,42	62	2,766	„ 50 „ „	„
Desgl. mit 2 flachen Dochten	21,79	63	2,890	„ 25 „ „	„
				Brenner 25 mm im Durchmesser	
Gewöhnl. Rundbrenner	19,32	54,2	2,805	bei 0° z. Horiz. gem.	Heim [3])
	14,76	53,6	3,632	„ 45° „ „ „	„
				Brenner 30 mm im Durchmesser	
Rundbrenner mit Platte, klein	23,04	63,4	2,752	bei 0° z. Horiz. gem.	„
	13,32	61,1	4,588	„ 45° „ „ „	„
				Brenner 62 mm im Durchmesser	
Desgl. gross	80,76	229	2,833	bei 0° z. Horiz. gem.	„
	40,68	228	5,605	„ 45° „ „ „	„
				Brenner 30 mm im Durchmesser	
Kosmos-Vulkan-Brenner, gefüllt mit amer. Petr.	27.48	84,9	3,090	bei 0° z. Horiz. gem.	„
	21,38	85,5	4,004	„ 45° „ „ „	„
Kosmos-Vulkan-Brenner, gefüllt mit Kaiseröl	27.36	81,7	2,986	„ 0° „ „ „	„

[1]) J. Gasbel. 1888. 400.
[2]) J. des usines à gaz 1889. 285; J. Gasbel. 1890. 166.
[3]) J. Gasbel. 1887. 671.

Leistungsfähigkeit und Materialbedarf der einzelnen Beleuchtungsmethoden.

Lichtquelle	Lichtstärke in Hefnerlichten	Materialverbrauch		Bemerkungen	Beobachter
		per Stunde	per Stunde und Hefnerlicht		
Gasbrenner.		l	l		
Zweilochbrenner	8,4	220	26,2	—	Karsten [1])
Kleiner Schnittbrenner . .	6,72	200	29,76	—	"
Grosser desgl.	16,8	300	17,86	—	"
Argandbrenner	19,2	160	8,33	—	Fähndrich [2])
Desgl.	21,6	240	11,11	—	"
Desgl. grosser	31,2	300	9,60	—	Karsten [1])
Auerbrenner	38,4	67	1,74	—	Vogel [3])
Desgl.	60	95	1,59	—	Fähndrich [2])
Desgl.	96	120	1,26	—	"
Siemens' Regen.-Brenner IV	39,6	200	5,05	—	"
Desgl. III	72	350	4,87	—	"
Desgl. II	156	600	3,85	—	"
Desgl. I	360	1400	3,88	—	"
Desgl. 0	600	2000	3,33	—	"
Desgl. 00	780	2400	3,08	—	"
Wenhambrenner Nr. 2 .	34,08	249	7,31	bei 0° z. Horiz. gem.	Heim [4])
	53,40	257	4,80	" 45° " " "	"
	54,96	256	4,66	" 90° " " "	"
Desgl. Nr. 4 .	118,8	685	5,77	" 0° " " "	"
	204,0	677	3,32	" 45° " " "	"
	242,4	671	2,77	" 90° " " "	"
Elektrische Bogenlampen.			Voltampère per Hefnerlicht		
Pieper (Nebenschlusslampe)	151,2	—	1,06	bei 0° z. Horiz. gem.	"
	452,4	—	0,337	" 45° " " "	"
Pietie-Kuzik (Schuckert) Differentiallampe	264	—	1,57	" 0° " " "	"
	1704	—	0,242	" 45° " " "	"
Siemens & Halske (Differentiallampe)	690	—	1,33	" 0° " " "	"
	4596	—	0,198	" 45° " " "	"
Elektrische Glühlampen.					
Edison (älteres Modell) .	19,2	—	3,75	—	"
Derselbe (neueres Modell, Deutsche Edison-Gesell.)	19,2	—	3,125	—	"
Swan (älteres Modell) . .	19,2	—	3,44	—	"
Derselbe (neueres Modell)	19,2	—	2,916	—	"
Siemens & Halske . . .	19,2	—	2,71	—	"
Bernstein (elektr. Fabrik Cannstatt)	19,2	—	2,916	—	"

[1]) Vortrag im naturwissenschaftl. Verein f. Schleswig-Holstein am 10. April 1893. Band 10 der Vereinsschriften. Kiel 1893.

[2]) J. Gasbel. 1892. 527.

[3]) Photograph. Mittheilungen 29, Heft 24 vom 15. März 1893.

[4]) J. Gasbel. 1887. 671.

umgesetzt wird, bei Talgkerzen 2 ‰, bei Wachs- und Sperm.-Kerzen 2,6 bis 2,9 ‰, ferner bei Gasbrennern:

	Gasverbrauch pro Kerzenstunde	
6 Kubf.-Schnittbrenner mit	14,8 l	2,7 ‰
Argandbrenner.	10,9	3,77
Siemens' Regenerativbrenner Nr. 3 unter 0° gemessen mit	7,05	5,77
Derselbe unter 45° gemessen mit . .	9,75	4,1
Derselbe Nr. 1 unter 0° gemessen mit	7,30	5,5
Derselbe unter 30° gemessen mit . .	9,96	4,0
Derselbe unter 45° gemessen mit . .	12,2	3,3
Wenhambrenner Nr. 2 unter 0° gemessen mit	8,77	4,6
Derselbe unter 45° gemessen mit . .	5,77	6,9
Derselbe unter 90° gemessen mit . .	5,58	7,2
Derselbe Nr. 4 unter 0° gemessen mit	6,92	5,8
Derselbe unter 25° gemessen mit . .	4,51	8,9
Derselbe unter 45° gemessen mit . .	3,98	10,1
Derselbe unter 65° gemessen mit . .	3,42	11,7
Derselbe unter 90° gemessen mit . .	3,33	12,0
Auerbrenner mit	2,0	20,0
Derselbe mit	1,5	26,6
Derselbe mit	1,0	40,0

Den relativen Geldwerth des mit verschiedenen Materialien erzeugten Lichtes ergiebt die folgende von Lüpke (Elektrochem. Z. **1895/96.** 145) herrührende Zusammenstellung.

Für 1 Mark liefern Normalkerzen-Stunden:

Wachs	33
Stearin	77
Rüböl	150
Leuchtgas mit Acetylen	435
Elektrisches Glühlicht	440
Leuchtgas im Schnittbrenner	625
Leuchtgas im Argandbrenner	695
Acetylen und Luft im Schnittbrenner	716
Kosmosbrenner	833
Prometheusbrenner	923
Reginalampe	970
Oelgas	1660
Wassergas mit Benzol	1666
Invertbrenner	1890
Millionlampe	2222
Bogenlicht	2232
Petroleumgaslampe von Schülke	2250
Auerlicht mit Leuchtgas	2300
Fanehjhelmbrenner	2380
Dürrlicht	3333
Auerlicht mit Wassergas	4350

Und die von den einzelnen Lichtquellen ausgehende Wärmestrahlung im Verhältnisse zu ihrer Lichtstärke, beträgt nach Dicke (J. Gasbel. **1893.** 549):

1. bei Leuchtgas (gutes Steinkohlengas von 5300 Kal. Verbrennungswärme):
   ein Zweiloch- oder Schnittbrenner (von 16 Kerzen Stärke und 150 l stündl. Konsum) entwickelt 50 Kal. pro Kerzenstärke,
   ein Argandbrenner (30 Kerzen, 250 l Konsum) 44 Kal. pro Kerzenstärke,

Siemens-Regenerativbrenner (530 Kerzen, 2300 l Konsum) 23 Kal. pro Kerzenstärke,
Auer's Glühlichtlampe (50 Kerzen, 100 l Konsum) 10,6 Kal. pro Kerzenstärke.

2. Bei Wassergas (von 2620 Kal.):
Fahnejhelm's Magnesiakammbrenner (35 Kerzen, 180 l Konsum) entwickelt 13,2 Kal. pro Kerzenstärke,
ein Auerbrenner (60 Kerzen, 230 l Konsum) 10,5 Kal. pro Kerzenstärke,
ein Auerbrenner (140 Kerzen, 360 l Konsum) 6,7 Kal. pro Kerzenstärke.

3. Bei elektrischem Glühlicht (nach Renk):
eine 16kerzige Lampe 46 Kal., d. h. rund 3 Kal. pro Kerzenstärke.

Als Grundbedingungen für Erreichung einer guten Beleuchtung stellen Busquet und Bussy (Ann. de la soc. des sciences ind. de Lyon **1888**; Gastechniker **11**. 218) folgende Sätze hin.

1. Drei Faktoren bedingen die Güte der Beleuchtung:
die Gattung der Brenner,
die Höhe der Anbringung,
die Entfernung zwischen zwei Brennern.

2. Die Wahl der Brenner hängt von ihrer Intensität, ihrer Oekonomie, ihrer Empfindlichkeit gegenüber den Druckschwankungen und der Steifheit der Flamme ab.

3. Bei einer gegebenen Beleuchtung existirt eine bestimmte Höhe der Anbringung des Brenners, für welche die Beleuchtung auf dem Boden zu einer Maximalentfaltung gebracht wird.

4. Die Maximaltragweiten einer gegebenen Beleuchtung sind den Quadratwurzeln der Intensitäten der verschiedenen angewandten Brenner proportional.

5. Es ergiebt sich daraus, dass die Beleuchtung mit Intensivbrennern gewöhnlich nicht ökonomisch ist. (Ein Schülke-Brenner, welcher neun- bis zehnmal so hell leuchtet als ein gewöhnlicher Brenner, hat eine nur dreimal so grosse Tragweite und verbrennt viermal mehr Gas.)

6. Das Maximum der Beleuchtung nimmt mit der Höhe ab. Die Maxima der Beleuchtungen sind den Quadraten der Höhen umgekehrt proportional und die Entfernungen der Maximalbeleuchtungen proportional den Höhen.

7. Der Punkt des Maximums der Beleuchtung am Boden liegt jenem sehr nahe, wo der Strahl mit dem Boden einen Winkel von 60^0 bildet; er befindet sich stets zwischen diesem Punkte und dem Ausgangspunkte.

8. Die Höhe des Brenners über dem Boden muss eine um so grössere sein, je intensiver der Brenner ist; die Grenze der Höhe wird durch das Maximum der gewählten Beleuchtung bestimmt.

9. Zum genauen Studium einer Beleuchtungsanlage ist es nothwendig, die Beleuchtungskurven, sowie die Kurven gleicher Helligkeit auf der wagrechten Fläche und auch jene der senkrechten Flächen zu konstruiren.

Interessante Aufschlüsse über das Bedürfniss der heutigen Zeit nach künstlicher Beleuchtung geben die darüber vorhandenen Aufzeichnungen aus den grossen Städten. So erforderte nach Fontaine (J. des usines à gaz 14. [1890.] 212) die Beleuchtung von Paris pro Kopf der Bevölkerung auf das Jahr in Dezimalkerzen-Stunden eine Lichtmenge:

Erzeugt durch	Im Jahre				
	1855	1872	1877	1883	1889
Kerzen	220	250	210	217	190
Vegetabilische Oele	1174	967	770	649	517
Mineralöl	—	503	722	1244	1995
Gas	2376	4272	4776	6087	6470
Elektricität	—	—	65	230	2130
Gesammt	3765	5992	6543	8427	11 302

Von der Gesammtbeleuchtung im Jahre 1889 entfielen also auf

Wachs, Talg, Stearin	1,6 %
Vegetabilische Oele	4,5
Petroleum	17,7
Elektricität	18,9
Gas	57,3

In Berlin waren Ende März 1889 in Gebrauch:

3 774 elektrische Bogenlampen,
62 876 elektrische Glühlampen,

die zusammen zu nehmen sind als äquivalent 85 520 Gasflammen (wobei eine Bogenlampe = 6 Gasflammen, eine Glühlampe = 1 Gasflamme gesetzt ist).

Ausserdem brannten im Ganzen rund 1 080 000 Gasflammen.

Produzirt wurden im Jahre 1888/89 von den Berliner Gasanstalten zusammen rund 117 248 000 cbm Leuchtgas (80,66 cbm auf den Kopf der Bevölkerung).

Für die Beleuchtung mit Petroleum wurden im gleichen Jahre konsumirt rund 54 000 t Petroleum, welche — unter der Annahme, dass ein stündlicher Petroleumkonsum von 70 g gleiche Lichtwirkung übt, wie eine Gasflamme und eine solche im Durchschnitt 700 Stunden jährlich brennt, also 49 kg Petroleumverbrauch gleich der Wirkung einer Gasflamme pro Jahr ist — äquivalent sind 1 000 000 Gasflammen.

Danach wurde das gesammte Lichtbedürfniss von Berlin im genannten Jahre befriedigt

durch Petroleum zu	50 %
durch Gas zu	47
durch Elektricität	3

Literatur. N. Schilling, Handbuch der Steinkohlengasbeleuchtung (München 1879). — Fr. Siemens, Ueber regenerative Gasbeleuchtung. Sitzgsber. des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses. **1879**. 106. — Rüdorf, Die gebräuchlichsten Beleuchtungsmittel. D. **243**. 133. 228. — M. Geitel, Das Wassergas und seine Verwendung in der Technik. Glaser's Ann. f. Gewerbe und Bauwesen. **25**. 109. — S. Elster, Ueber das amtliche Lichtmaass in England. Sitzgsber. des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses. **1887**. 224. — Dolinin und Alibegow, Vergleichende Untersuchungen von Erdölbrennern. Ber. d. Kais. russ. techn. Gesellsch. **1887**, im Auszuge von D. **267**. 265. 363. — Buhe, Die Entwickelung der Regenerativbrenner. J. Gasbel. **1889**. 577. — Tiedt, Die Lampe in Bezug auf ihre historische und technische Entwickelung. Illustr. Ztg. f. Blech-Ind. **18**. (1889.) 150. 170. 191. 211. 231. 251. — Diehl, Intensivlampen. J. Gasbel. **1890**. 382. — E. Schilling, Neuerungen auf dem Gebiete der Erzeugung und Verwendung des Steinkohlenleuchtgases (München 1892). — Veith, Das Erdöl und seine Verarbeitung (Braunschweig 1892). — Hartwig, Das Gasglühlicht (Dresden 1894). — Kemmann, Bemerkungen über die Erzeugung von Glühlicht unter Anwendung flüssiger Brennstoffe, insbesondere von Spiritus und die dabei in Betracht kommenden Vergaser. Z. Spirit.-Ind. **1895**. 253. 261. 269. 277. 285. 293. — Stohmann, „Lampenbeleuchtung" in Muspratt. 4. Aufl. **5**. 199. — Gentsch, Die Petroleumlampe und ihre Bestandtheile (Berlin 1896). — v. Knorre, Ueber die Entwickelungsgeschichte des Gasglühlichts. Sitzgsber. des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses. **1896**. 156.

Heizung und Wärmemessung.

Die Ausführung sämmtlicher technischen Prozesse wird ermöglicht durch Zuführung von Energie von aussen, die dabei in mechanische, chemische oder thermische Arbeit umgesetzt wird. Für diese Energiezufuhr bedienen wir uns im Allgemeinen [1]) der Uebertragung durch Verbrennung erzeugter Wärme. Der dabei verlaufende Prozess der Verbrennung besteht in der Verbindung „brennbarer" Körper mit Sauerstoff, dem Element, bei dessen chemischer Vereinigung mit anderen Körpern stets Wärme frei wird. Die Rolle der brennbaren Körper spielen die in den früheren Abschnitten dieses Bandes beschriebenen, theils in der Natur fertig vorhandenen, theils künstlich aus Naturprodukten dargestellten kohlenstoff- und wasserstoffhaltigen Stoffe. Durch die Verbrennung wird der Kohlenstoff derselben durch den Sauerstoff der Luft in gasförmiges Kohlenoxyd oder Kohlensäure, der Wasserstoff in das bei verhältnissmässig niedriger Temperatur verdampfende Wasser übergeführt, so dass nur die in untergeordneter Menge vorhandenen anorganischen und unverbrennlichen Bestandtheile als nicht flüchtige Asche zurückbleiben, während der hierbei unverändert bleibende Stickstoff der Luft sich den gasförmigen Verbrennungsprodukten beimischt.

Wie jede chemische Reaktion vollzieht sich die Verbrennung nur innerhalb gewisser, für jedes Material verschiedener Temperaturgrenzen. Die untere derselben ist die Entzündungstemperatur, auf die man einen brennbaren Körper erhitzen muss, um die Verbrennung eintreten und dann in Folge der dadurch entwickelten Verbrennungswärme fortschreiten zu sehen. Diese untere Grenze der Verbrennung liegt z. B:

für Torf bei 225°,
„ Nadelholz bei 295°,
„ Steinkohle bei 326°,
„ Holzkohle (bei 300 bis 400° dargest.) bei 360°,
„ „ (bei 1200 bis 1300° dargest.) bei 600 bis 800°,
„ Wasserstoff bei 800 bis 1000°.

[1]) Mit Ausnahme der Fälle, wo Naturkräfte, wie die Kraft thierischer Muskeln, der Druck des Windes oder die Schwere fallenden Wassers in direkter Weise zur Verwendung gelangen.

Als obere Grenze der Verbrennung hat man die Dissociationstemperatur der gasförmigen Verbrennungsprodukte zu betrachten, da bei sehr hohen Temperaturen die chemische Verwandtschaft des Sauerstoffs zu Wasserstoff und Kohlenstoff aufgehoben ist und Wasser, Kohlenoxyd und Kohlensäure in ihre Komponenten zerfallen. Genau sind die Temperaturen, bei denen diese Zerlegung eintritt, noch nicht ermittelt; nach Deville zerfällt Wasserdampf schon bei 2500° vollständig in Wasserstoff und Sauerstoff, während Mallard und Le Chatelier (C. r. 93. 1076) selbst bei der Verbrennungstemperatur des Wasserstoffknallgases in geschlossenem Raume, d. h. bei 3480° keine nennenswerthe Dissociation des Wasserdampfes beobachten konnten. Kohlensäure fanden C. Langer und V. Meyer (Pyrochemische Untersuchungen. Braunschweig 1885) in Platingefässen bei 1700°, Mallard und Le Chatelier (a. a. O.) bei 2000° noch unzersetzt, während bei 3200° (Verbrennungstemperatur von Kohlenoxydgas) 30 % davon dissociirt waren. Kohlenoxyd zersetzt sich nach Langer und V. Meyer bei 1700° partiell in Kohlenstoff und Kohlensäure.

Vollkommen ist die Verbrennung, wenn die verbrennenden Körper dabei in die höchstmögliche Oxydationsstufe übergehen, also nicht blos Wasserstoff zu Wasser, sondern auch Kohlenstoff zu Kohlensäure oxydirt wird, unvollkommen, wenn Kohlenstoff nur in Kohlenoxyd übergeht. Welches Verbrennungsprodukt aus dem Kohlenstoff sich bildet, ist einerseits von dem relativen Mengenverhältniss von Kohlenstoff und Sauerstoff abhängig, insofern bei reichlicher Sauerstoffzufuhr Kohlensäure entsteht, diese aber beim Durchstreichen einer Brennmaterialschicht von gewisser Höhe zu Kohlenoxyd reduzirt wird; andererseits ist auch die Temperatur von Bedeutung, denn nach Versuchen von Ernst (prakt. Ch. 48. 31) bildet sich bei der Verbrennung von Kohle in Luft unter 1000° viel Kohlensäure, darüber nur Kohlenoxyd.

Verschieden davon ist die Unterscheidung einer vollständigen von einer unvollständigen Verbrennung, von denen die erstere zur gänzlichen Ausnutzung der Brennstoffe führt, letztere einen Theil der brennbaren Bestandtheile unverbrannt zurücklässt.

Von der bei der Verbrennung entstehenden Gesammtwärme wird ein Theil zur Zerlegung chemischer Verbindungen, sowie zur Vergasung fester und flüssiger Körper, also für innere Arbeit verbraucht, der Rest tritt als freie Wärme in die Erscheinung. Diese nutzbare Wärme, auf die Gewichtseinheit des angewandten Brennstoffes bezogen, heisst der absolute Wärmeeffekt oder die Verbrennungswärme.

Als Maass derselben dient die Wärmeeinheit (W.E.) oder Calorie, d. h. die Wärmemenge, welche erforderlich ist, um die Temperatur von 1 kg Wasser von 0° auf 1° zu erhöhen (in mechanischem Maasse = 425 kgm). Dabei ist die Menge der gebildeten Verbrennungswärme die gleiche, ob die Bildung der Endprodukte auf ein Mal oder in mehreren Phasen verläuft, ob also die Bildung von Kohlensäure aus Kohlenstoff nach der Gleichung

$$C + O_2 = CO_2$$

oder den Gleichungen

$$C + O = CO; \; CO + O = CO_2,$$

oder die Bildung von Kohlenoxyd aus Kohlenstoff etwa

$$2C + O_2 = 2CO$$
resp.
$$C + O_2 = CO_2;\ CO_2 + C = 2CO$$

vor sich geht. Dabei entwickelt die gleiche Menge Kohlenstoff bei der Verbrennung zu Kohlensäure eine grössere Wärmemenge, als beim Uebergange zu Kohlenoxyd; die Reduktion von Kohlensäure durch Kohlenstoff ist ein endothermischer, unter Wärmeaufnahme verlaufender Prozess, im Gegensatz zu den wärmeentwickelnden, exothermischen.

Für die wichtigsten Verbrennungswärmen haben wir folgende Werthe:

1 kg Kohlenstoff entwickelt
- bei der Verbrennung zu Kohlenoxyd . 2 437 W.E.
- bei der Verbrennung zu Kohlensäure . { 8 080 W.E. (nach den Untersuchungen von Favre u. Silbermann)[1]; 8 137 W.E. (nach Berthelot)[2]

1 kg Kohlenoxyd entwickelt
- bei der Verbrennung zu Kohlensäure . 2 403 W.E.

1 kg Wasserstoff entwickelt
- bei der Verbrennung zu Wasserdampf { 29 100 W.E. (nach Favre u. Silbermann); 28 800 W.E. (nach Thomsen)
- bei der Verbrennung zu flüssig. Wasser { 34 500 W.E. (nach Favre u. Silbermann); 34 200 W.E. (nach Thomsen)

Auch variiren die Werthe für Kohlenstoff je nach dem Molekularzustande des angewandten Materials: so beträgt der absolute Wärmeeffekt bei der Verbrennung von Kohlenstoff zu Kohlensäure:

in der Form des Diamants . . .	7770 W.E.	(nach Berthelot)
„ „ „ „ Graphits . . .	7997 W.E.	(nach Favre u. Silbermann)
„ „ „ „ Retorten-Graphits	8047 W.E.	(nach Favre u. Silbermann)
„ „ „ der Holzkohle . . .	8080 W.E.	(nach Favre u. Silbermann)

Zur Ermittelung des absoluten Wärmeeffekts eines zusammengesetzten Brennstoffs ging Berthier von dem Welter'schen Gesetze (A. ch. phys. **19**) aus, wonach die von verschiedenen Brennstoffen entwickelten Wärmemengen unter sich in dem gleichen Verhältnisse stehen sollen, wie die zu ihrer Verbrennung erforderlichen Sauerstoffmengen. Die letzteren bestimmte er durch Erhitzen des zu untersuchenden Brennstoffes mit Bleioxyd und Wägen des durch die Verbrennung reduzirten metallischen Bleis (1 g Blei entspricht 235 W.E.). Da jedoch Welter's Gesetz sich als unrichtig erwies, ist auch Berthier's Probe nicht allgemein anwendbar und giebt nur bei häufig vorkommenden Untersuchungen eines und desselben Brennstoffes unter sich vergleichbare Zahlen.

Zur Ausführung derselben wird 1 g Brennmaterial mit 40 bis 50 g gesiebter reiner Bleiglätte (oder besser 70 bis 80 g Bleiweiss) gemengt und das Gemenge im bedeckten hessischen Tiegel allmälig im Kohlenfeuer erhitzt; wenn die Masse vollständig fliesst, steigert man kurze Zeit die Hitze, lässt dann erkalten, befreit den Bleiregulus

[1]) A. ch. (3) **34**. 357.
[2]) C. r. **108**. 1144.

durch vorsichtiges Klopfen mit einem Hammer von der Schlacke, bürstet ihn ab und wägt. Eine Modifikation der Ausführung empfiehlt Munroe (B. H. Z. **40**. 244).

Dulong berechnet den Wärmeeffekt eines zusammengesetzten Körpers als die Summe der Verbrennungswärmen seiner Elementarbestandtheile. Wenn also die Elementaranalyse einen Gehalt von C % Kohlenstoff, H % Wasserstoff und O % Sauerstoff ergab, erhält man daraus die Verbrennungswärme des betreffenden Materials

$$A = \frac{8080\,C + 34\,500\left(H - \frac{O}{8}\right)}{100}$$

wenn bei der Verbrennung der Wasserstoff des Materials in flüssiges Wasser und

$$= \frac{8080\,C + 29\,100\left(H - \frac{O}{8}\right)}{100}$$

wenn er in Wasserdampf übergeführt wird. Durch Berücksichtigung des bei Steinkohlen immer vorhandenen Gehalts an Schwefel (S) und der für die Verdampfung des hygroskopischen Wassers (W) noch erforderlichen Wärmemenge (652 Cal.) und Abrundung der Zahlen entsteht daraus die für die Berechnung des „theoretischen Wärmeeffekts" von Steinkohlen gebräuchliche Formel

$$A = \frac{8080\,C + 29\,000\left(H - \frac{O}{8}\right) + 2500\,S - 600\,W}{100}$$

Die Richtigkeit dieser Dulong'schen Regel ist vielfach bestritten worden (Scheurer-Kestner und Meunier-Dollfus, Bull. Mulh. **1868**. 744; C. r. **69**. 414; **73**. 1061; **77**. 1587; Fischer, Chem. Technologie der Brennstoffe, S. 402), doch haben neuere Versuche (Bunte, Z. Ing. **1882**. 440; Schwackhöfer, Fr. **23**. 453; Scheurer-Kestner, C. r. **112**; Bl. [3.] **5**. 145; A. ch. [6.] **24**. 213; Mahler, C. r. **113**. 774. 862; Bunte, J. Gasbel. **1891**. 21. 41. 108; **1892**. 149; D. **280**. 63. 89. 136) gezeigt, dass sie für die Praxis ausreichende Genauigkeit besitzt.

Der Ausdruck $\frac{A}{637}$ giebt den „theoretischen Verdampfungseffekt", d. h. die Gewichtsmenge Wasser von 0°, die durch 1 Gew.-Thl. des Brennstoffes in Dampf von 100° übergeführt werden kann. Dabei liegt jedoch die Annahme zu Grunde, dass die Verbrennung ohne Luftüberschuss vor sich geht und die Verbrennungsprodukte auf 0° abgekühlt entweichen. Die Praxis rechnet nur auf die Erreichung eines wirklichen Verdampfungseffekts der $^3/_5$ bis $^2/_3$ (bei guter Gasfeuerung $^5/_6$) des theoretischen beträgt.

Zur genauen Bestimmung des absoluten Wärmeeffekts *A* eines Brennstoffes bedient man sich der direkten Messung im Calorimeter, welches gestattet, eine Probe des zu untersuchenden Materiales in einer geschlossenen Verbrennungskammer in Sauerstoffatmosphäre zu verbrennen

und die entstandene Wärmemenge aus der Temperaturerhöhung zu bestimmen, welche eine bekannte Menge festen oder flüssigen Wassers erleidet, von der die Verbrennungskammer umhüllt wird. So bediente sich schon Lavoisier eines Eiscalorimeters; ihm folgten Crawford, Rumford, Dalton, Dulong, Andrews mit Wassercalorimetern, vornehmlich für rein wissenschaftliche Zwecke, schliesslich Favre und Silbermann (A. ch. [3.] 34. 357), die so die oben angeführten Verbrennungswärmen der Elementarstoffe bestimmten, und Berthelot (Essai de mécanique chimique 1. 252; A. ch. phys. [6.] 6. 546; 10. 432; 13. 289, vergl. Stohmann, Kleber und Langbein, J. prakt. Ch. 39. 503) mit seiner „calorimetr. Bombe", in der er die Verbrennung unter Druck sich vollziehen lässt.

Für die Praxis der Feuerungstechnik sind diese Apparate theils zu empfindlich, theils zu theuer, den einem praktischen Bedürfnisse angepassten Formen haben besonders die zwei letztgenannten Apparate als Muster gedient.

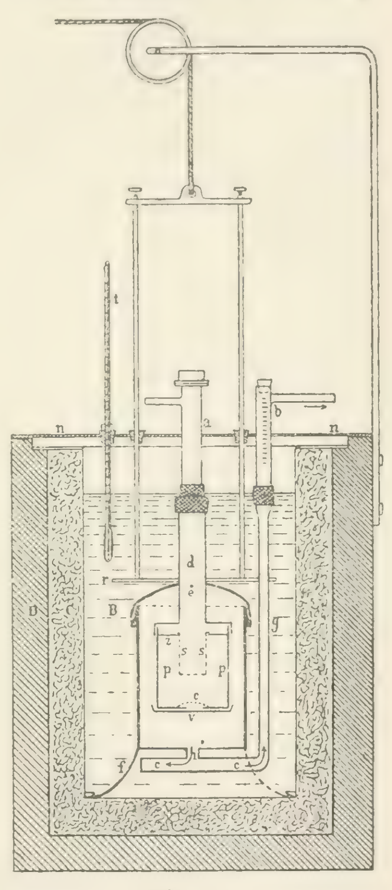
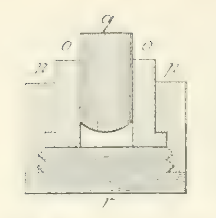


Fig. 239.
Fischer's Calorimeter.

Das, aus Favre und Silbermann's Apparat hervorgegangene, Calorimeter von Fischer Fig. 239 (angew. Ch. 1892. 541; 1893. 575. 677; Taschenbuch für Feuerungstechniker) bildet einen aus Silber (oder Nickel) hergestellten Behälter, der durch drei Füsse *f* auf dem Boden des kupfernen Kühlgefässes *B* festgehalten wird. In den Rohrfortsatz des Deckels *d* ist ein Rohr *e* befestigt, das nach unten tellerförmig erweitert ist und hier den aus Platinblech (oder Nickel) hergestellten cylindrischen Behälter *p* trägt. Die ringförmige Platte *z* trägt den aus Platingeflecht bestehenden Korb *s*, der die Probe aufnimmt. Die Oeffnung im Boden von *p* ist mit einem Platinsieb *c* bedeckt und unter diesem wird die tellerförmige Platte *v* gehalten. Der durch Glasaufsatz *a* zugeführte Sauerstoff drückt somit die durch Verbrennen der Probe im Korbe *s* entwickelten Gase nach unten durch Sieb *c* gegen die Schale *v*, um vollständige Mischung und Verbrennung zu erzielen. Die Gase ziehen dann durch Rohr *i* und den mit entsprechendem Einsatz versehenen flachen Behälter *c* (oder ein spiralförmig gebogenes Rohr) durch Rohr *g* und Aufsatz *b* zu den Absorptionsapparaten. Deckel *n* besteht aus zwei Hälften; die festgeschraubte trägt die Führungen der Rührvorrichtung *r* und Thermometer *t*, welches in $^{1}/_{20}$ Grade getheilt ist, also mit Fernrohr oder Loupe


Fig. 240. Kohlenpresse.

noch $^1/_{100}$ Grade abzulesen erlaubt. Der Zwischenraum c wird mit trockenen Federdaunen lose gefüllt, und dann die Fuge zwischen dem Rande von Kupfergefäss B und Holzgefäss D mit Copal- oder Spirituslack geschlossen, so dass keinenfalls Wasser eindringen kann. Die Brennmaterialproben werden in Form von 8 bis 12 mm hohen und 12 bis 13 mm dicken Cylindern verwandt, indem man sie zerkleinert und in eine Form (Fig. 240) presst. Auf der kantigen Bodenplatte r derselben wird Stahlring o durch die sechskantige Mutter p gehalten; nach Einfüllen der Probe (etwa 1,5 g von Holz und Torf, 1 g von Kohle) wird Stempel q niedergepresst, Mutter p abgeschraubt, o auf einen ringförmigen Untersatz gestellt und die Probe herausgedrückt; vor der Verwendung werden die Probecylinder bei 105 bis 110° getrocknet und gewogen. Die Zündung geschieht durch Einwerfen eines ca. 2 mg schweren Kohlesplitters oder elektrisch. Beginn, Fortgang und Ende der Verbrennung kann man an der Beleuchtung des Glasaufsatzes a erkennen, der in das Metallrohr d hineinragt und durch übergeschobenen Kautschukschlauch befestigt ist. Sobald die Zündung erfolgt ist, wird der Sauerstoffstrom so beschleunigt, dass in der Minute — je nach der voraussichtlichen Gasentwickelung — 2 bis 4 l Sauerstoff zutreten; sobald nach 1 bis 1½ Minuten die Entgasung nachlässt, mässigt man den Sauerstoffstrom auf ca. 1,5 l pro Minute. Nach ca. 3 Minuten ist die Verbrennung beendigt, etwa ½ Minute später zeigt das Thermometer t die höchste Temperatur und damit das Ende des Versuchs.

Zur Controlle verbindet man hiemit zugleich eine Elementaranalyse, indem man mit b ein genügend grosses resp. langes **U**-Rohr mit Chlorcalciumfüllung verbindet; bei schwefelhaltigen Proben, also Kohlen, verwendet man nach Winkler (Fr. **21**. 546) ein Kugelrohr mit Schwefelsäure. Für die Kohlensäure dienen Kaliapparate von doppelter Grösse oder **U**-Rohre mit Natronkalk. Dann führt man die Gase durch ein Verbrennungsrohr, um in bekannter Weise etwa gebildetes Kohlenoxyd und Wasserstoff zu bestimmen. Legt man auf die gleichzeitige Elementaranalyse keinen Werth, so werden nur die Röhren für die unvollständig verbrannten Produkte gewogen. Für technische Zwecke genügt es, nur 0,4 bis 0,5 g Kohle zu verwenden. Zu berücksichtigen ist, dass ein Theil des vorhandenen und gebildeten Wassers im Kühlrohre verflüssigt wird, ein Theil aber gasförmig entweicht. Je nachdem der Brennwerth auf flüssiges oder dampfförmiges Wasser bezogen wird, müssen daher für je 1 g Wasser 610 W.E. zugezählt oder abgezogen werden. Nach beendigter Verbrennung giebt die Gewichtszunahme der Chlorcalciumröhren die Menge des gasförmigen Wassers. Die Verbrennungskammer wird nun, ohne vorher geöffnet zu werden, wieder mit den Chlorcalciumröhren verbunden, vorsichtig auf ca. 60° erhitzt und trockene Luft hindurch geleitet, welche den Wasserdampf zur Wägung in das Chlorcalciumrohr führt.

Die Gefahr einer unvollständigen Verbrennung, die bei der Arbeit unter einfachem Atmosphärendruck nicht ausgeschlossen ist, wird bei Anwendung der Berthelot'schen Bombe vermieden, bei der die Zersetzung in geschlossener Verbrennungskammer mit stark gepresstem

Sauerstoff durch elektrische Zündung vor sich geht. Dieser aus einer Stahlbombe mit Platineinsatz bestehende Apparat ist in seiner ursprünglichen Form für die Verwendung in der Praxis zu theuer und hat daher vereinfachende Umgestaltungen besonders von P. Mahler und, etwas früher, von W. Hempel erlitten. Bei dem Apparat Mahler's (Bl. soc. d'encouragement 1892; Contribution à l'étude des combustibles, détermination de leur puissance calorifique. Paris 1892; Genie civil 1892. 192; Z. Ing. 1892. 1426) besitzt die Verbrennungskammer die Form einer (Haubitz-) Granate aus mittelweichem Martinstahl von 55 kg/qmm Festigkeit und 22 % Dehnung, der einerseits dem Druck der Verbrennungsgase genügenden Widerstand leistet, andererseits sich dauerhaft emailliren lässt. Die Bombe hat 654 ccm Fassungraum, 5 mm dicke Wände und wiegt mit Zubehör 4 kg. Da ihr Inhalt erheblich grösser ist als der von Berthelot's Bombe, bietet sie durch den grösseren Ueberschuss an Sauerstoff selbst dann Gewähr für vollständige Verbrennung, wenn die Reinheit des angewandten Sauerstoffs zu wünschen lassen sollte; sie ist insbesondere auch zur Untersuchung von Hochofengasen geeignet, die oft bis 70 % unwirksame Stoffe enthalten und daher nur in grösseren Mengen bei der Verbrennung eine messbare Temperaturerhöhung ergeben. Aeusserlich ist die Bombe vernickelt, im Innern durch einen Emailleüberzug gegen die schädliche Wirkung der Verbrennungsgase geschützt, der so dünn ist, dass er den Wärmedurchgang nicht hindert. Den Verschluss bildet ein aufschraubbarer eiserner Deckel, der einen, in einer kreisförmigen Nuthe liegenden Bleiring zusammenpresst. Im Verschlussdeckel befindet sich zur Einführung des Sauerstoffs ein Hahn mit konischem Gewinde aus Nickeleisen, das vom Sauerstoff fast gar nicht angegriffen wird; ferner geht durch den Deckel eine gut isolirte Platinelektrode, von der ein Eisendraht zu der den Brennstoff tragenden Platinschale geht, die von einem zweiten, am Deckel befestigten Platinstabe getragen wird. Die Verbrennung verläuft bei genügendem Druck des Sauerstoffs vollständig und fast augenblicklich, das Calorimeterwasser nimmt die entstandene Wärmemenge sofort auf und man hat nur nöthig, nach der Verbrennung durch eine Prüfung des Bombeninhalts auf Kohlenoxyd sich von der Vollständigkeit der Verbrennung zu überzeugen.

Hempel ging bei der Konstruktion seines Apparats (Gasanalytische Methoden, 2. Aufl., S. 347; angew. Ch. 1892. 389) davon aus, dass es zweckmässig sei, die Verbrennung in der Bombe bei möglichst niedrigem Drucke auszuführen, was die Anwendung leichterer Gefässe gestattet und die Oxydation des Stickstoffs aus der Verbrennungsluft einschränkt. Bei einem Druck von 12 kg auf 1 qcm verbrennt 1 g Kohle in einer Bombe von 250 ccm in einer Atmosphäre von Sauerstoff schon vollständig, während bei der Verbrennung unter gewöhnlichem Druck selbst in reinem Sauerstoff Theer- und Russbildung nicht zu vermeiden sei. Aus der Kohle wird in einer besonderen Schraubenpresse unter sehr hohem Druck ein kleiner Cylinder geformt, der hohl ist und einen, mit beiden Enden herausragenden Platindraht enthält. Das Gewicht des Kohlencylinders wird auf etwa 1 g gebracht und auf einer feinen Waage genau ermittelt. Die Verbrennung erfolgt in einer Autoclave Fig. 241, zu deren Herstellung man in eine eiserne Röhre einen ca. 10 mm starken Boden und einen ca. 30 mm starken Deckel

einschraubt und hart einlöthet. Das so gebildete Gefäss hat etwa 250 ccm Inhalt und muss auf einen Druck von 50 Atmosphären geprüft sein. Als Verschluss dient ein Kopfstück *A*, welches ein Schraubenventil *a* enthält und bei *b* zum Anschrauben eines Flanschs hergerichtet ist. In dasselbe ist der eiserne Stift *c* fest eingeschraubt, der Stift *d* hingegen für elektrische Ströme isolirt eingesetzt. In die Stifte *c* und *d* sind etwa 0,8 mm starke Platindrähte *f* und *g* eingeschraubt und eingelöthet, welche das aus feuerfestem Thon hergestellte Näpfchen *e* tragen. Zur Isolirung des Poldrahts *d* zieht man über die konische Verstärkung *h* desselben ein Stück dünnwandigen Gummischlauchs *i*, den man vorher durch das lange konische Loch des Verschlussstückes geschoben hat, worauf man unter gleichzeitigem starken Ausziehen des Schlauches den Poldraht *d* scharf eindrückt. Das untere Ende des Gummischlauches soll 1 cm hinter der Oberfläche des Eisenkopfes zurückstehen, der obere Theil etwas über den Kopf herausragen; damit er nicht im Innern des Loches verbrennt, stopft man seinen unteren Theil mit Asbest aus. Der Kohlencylinder wird durch Umwickeln seiner Platindrähte um die Platinträger *f* und *g* in leitende Verbindung mit diesen gebracht, Ventil und Kopfstück durch Bleiplättchen gedichtet. Nachdem das Kopfstück fest in das Autoclavengefäss eingeschraubt ist, wird es unter Zwischenschaltung eines Manometers mit einem, komprimirten Sauerstoff enthaltenden Cylinder verbunden und die Ventile vorsichtig geöffnet. Ist der Druck in der Autoclave auf 6 Atmosphären gestiegen, so schliesst man das Ventil des Sauerstoffbehälters und öffnet den Flansch bei *b* ein wenig, worauf der Sauerstoff entweicht und den grössten Theil des in der Autoclave enthalten gewesenen Stickstoffs ausspült. Nun wird aufs neue mit Sauerstoff bis auf 12 Atmosphären Druck gefüllt, dann schliesst man die Ventile und stellt die Autoclave in das Calorimetergefäss. Dieses ist ein mit Deckel versehenes Metallgefäss, das mit einem Abstande von 2 cm in ein Holzgefäss gehängt ist und 1 l Wasser enthält. Im Calorimeter befindet sich ein feines Thermometer, das noch $^1/_{10000}$ schätzungsweise ablesen lässt, und eine Rührvorrichtung; durch zwei Poldrähte und Quecksilberkontakte wird die Verbindung mit einer Tauchbatterie hergestellt. Nachdem das Ganze zusammengestellt und zwei um 5 Minuten auseinanderliegende Thermometerablesungen keinen Unterschied mehr ergeben haben, wird durch Eintauchen der Batterie der Platindraht zum Glühen und die Kohle zur Entzündung gebracht. Unter fortwährendem Rühren beobachtet man das Thermometer, bis es wieder zu fallen beginnt; Anfangs- und End-

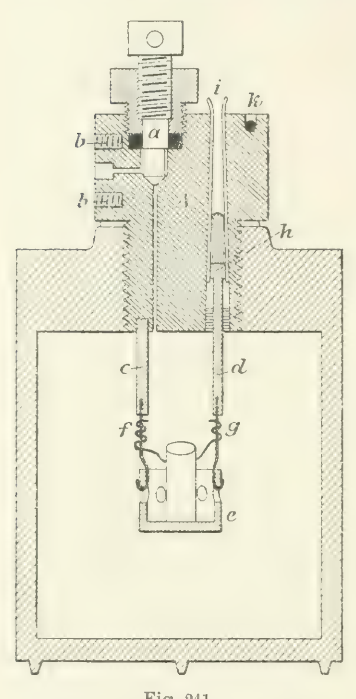


Fig. 241.
Hempel's calorimetrische Bombe.

temperatur werden notirt. Die eigentliche calorimetrische Bestimmung erfordert ca. 15 Minuten, die gesammten Vorbereitungen können in 1 Stunde leicht ausgeführt werden. Die Wärmecapacität der ganzen Einrichtung, Verbrennungsgefäss und Calorimeter, ermittelt man am besten durch Verbrennung eines Körpers von bekannter Verbrennungswärme, dessen Menge man so bemisst, dass ungefähr die gleiche Wärmemenge erzeugt wird, wie 1 g mittlere Steinkohle hervorbringt. Alle Fehler, die durch Ausstrahlung der Apparate, Bildung von etwas Sal-

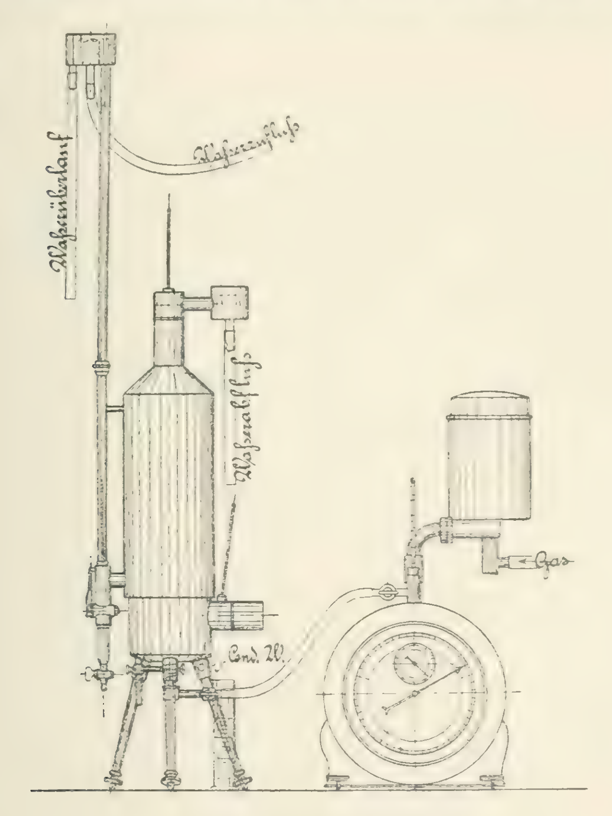


Fig. 242. Junkers' Calorimeter.

petersäure aus dem Stickstoff der Luft etc. veranlasst werden, sind dann kompensirt. Sehr zweckmässig benutzt man hierzu reinen Zucker oder die daraus hergestellte Zuckerkohle.

Zur raschen Bestimmung des Heizwerthes bei gasförmigen Brennstoffen eignet sich besonders das Calorimeter von Junkers (D.P. 71731), welches Fig. 242 nach Bueb (J. Gasbel. 1893. 81) darstellt. Es wird darin eine durch die Gasuhr gemessene Menge Gas mittelst eines Bunsenbrenners zur vollständigen Verbrennung gebracht. Die Verbrennungsprodukte geben ihre Gesammtwärme an einen, das Calorimeter in der Zeiteinheit in gleicher Menge durchfliessenden Wasserstrom ab. Ausser dem Calorimeter selbst ist für die Heizkraftbestimmung noch eine Gasuhr mit Druckregler erforderlich. Das in der Gasuhr gemessene Gas kommt

im Bunsenbrenner zur Verbrennung; die heissen Verbrennungsgase durchströmen die von Wasser umspülten Calorimeterkammern und verlassen, nachdem sie ihre Gesammtwärme an eben dieses Wasser abgegeben haben, als Abgase den Apparat. Zur Kontrole, dass die Gesammtwärme abgegeben ist, dient das Thermometer am Abzugskanal für die Verbrennungsprodukte. Zur Berechnung der Calorienzahl misst man das in 1 Minute den Apparat durchströmende Wasser, liest an den beiden Thermometern die Temperaturen des einströmenden und des ausströmenden Wassers ab, sowie an der Gasuhr die in 1 Minute zur Verbrennung kommende Gasmenge und setzt die gefundenen Werthe in die Formel ein:

$$\text{Heizwerth pro cbm} = \frac{\text{Wasser pro Minute} \times \text{Temp.-Differenz}}{\text{Gas pro Minute}}$$

Das bei der Verbrennung gebildete Wasser kondensirt sich im Apparate und tropft aus einem Röhrchen ab, so dass es bequem gemessen werden kann. Die bei der Kondensation desselben entwickelte Wärme geht bei den Verbrennungsanlagen verloren, deren Abgase mit über 65° entweichen, da dieselben schon bei dieser Temperatur das Wasser in Dampfform aufzunehmen vermögen. Will man also den sogen. „praktischen Heizwerth“ eines Gases kennen, so hat man nur die bei der Verbrennung von 1 cbm Gas erhaltenen CC Kondenswasser mit 0,6 zu multipliziren und den erhaltenen Werth vom Gesammtheizwerth in Abzug zu bringen.

Heizkraftbestimmungen der gebräuchlichsten Brennstoffe haben für dieselben die folgenden Zahlen ergeben:

Brennstoff	Cal.
Vollkommen trockenes Holz entwickelt	3 750 Cal.
Lufttrockenes Holz	2 900 „
Vollkommen trockener Torf	5 000 „
Lufttrockener Torf	3 600 „
Braunkohle	6 400 „
Bituminöse Steinkohle	8 300 „
Magere Steinkohle	8 100 „
Trockene Steinkohle	6 900 „
Anthracit	8 000 „
Holzkohle	7 500 „
Torfkohle	6 500 „
Cokes entwickeln	7 100 Cal.
Schweres pennsylvanisches Rohöl	11 520 „
Leichtes kaukas. Rohöl	12 237 „
Schweres kaukas. Rohöl	11 188 „
Erdölrückstände	11 018 „
Wasserstoff	29 100 „
Methan	12 700 „
Aethylen	11 100 „
Leuchtgas	10 600 „
Hochofengase	1 070 „
Kohlenoxyd	24 030 „

Das Produkt des absoluten Wärmeeffekts in das spez. Gew. eines Brennstoffes bildet den spezifischen Wärmeeffekt, die auf die Raumeinheit bezogene Verbrennungswärme.

Die Temperatur, die durch vollständige Verbrennung eines Brennstoffes bei einer Anfangstemperatur von 0° und einem Drucke von 760 mm Quecksilber erzielt wird, gemessen in Graden der 100theiligen Skala, bezeichnet man als seinen pyrometrischen Wärmeeffekt, seine Wärmeintensität oder Verbrennungstemperatur. Da die bei der Verbrennung erzeugte Wärme zunächst von den Verbrennungsprodukten anfgenommen wird, hängt die entstehende Temperatur nicht nur von der bei der Verbrennung entbundenen Wärmemenge, sondern auch von der Quantität und der spezifischen Wärme der auftretenden Verbrennungserzeugnisse ab. Diesen Zusammenhang drückt die

Formel

$$W = T\,(q\,.\,s)$$

aus, wo W den absoluten Wärmeeffekt eines Körpers, q die Menge der Verbrennungsprodukte, s die spezifische Wärme derselben und T die Verbrennungstemperatur bedeutet. Für letztere hat man also den Ausdruck

$$T = \frac{W}{q\,.\,s},$$

resp. für zusammengesetzte Brennstoffe mit mehreren Verbrennungsprodukten

$$T = \frac{W}{q_1\,.\,s_1 + q_2\,.\,s_2 + \ldots}.$$

Die Erzielung eines hohen pyrometrischen Wärmeeffekts wird begünstigt durch eine vollkommene Verbrennung, welche auf einen hohen absoluten Wärmeeffekt hinwirkt, und möglichste Verringerung der Menge der Verbrennungsprodukte, was durch Vorwärmung der Brennstoffe und der Verbrennungsluft, Beschränkung des Luftüberschusses und die Anwendung wasser- und aschenarmer Brennstoffe sowie wasserarmer Verbrennungsluft zu erstreben ist.

Grenzwerthe der bei günstigem Verlaufe der Verbrennung erreichbaren Temperaturen sind nach Haase (Feuerungsanlagen):

Bei der Verbrennung		Wenn die Verbrennungsgase entweichen mit		
von	zu	100°	200°	300°
Kohlenstoff	Kohlenoxyd	1291°	1191°	1091°
Kohlenoxyd	Kohlensäure	2684	2588	2490
Kohlenstoff	Kohlensäure	2389	2290	2189
Wasserstoff	Wasser[1])	3159 [1])	3062 [1])	2993 [1])
Methan	Kohlensäure u. Wasser[1])	2787 [1])	2688 [1])	2590 [1])
Aethan	Kohlensäure u. Wasser[1])	2660 [1])	2561 [1])	2462 [1])

Zur Messung der erzielten Wärmeintensität sind Pyrometer in grosser Zahl vorgeschlagen worden, die ihre Angaben auf die verschiedensten Wirkungen begründen, wie die Ausdehnung von festen Körpern (Metall-, Graphitpyrometer), Flüssigkeiten (Quecksilberthermometer), Gasen (Luftthermometer), Druckänderung abgesperrter Gase (Thalpotasimeter), die Schmelzpunkte fester Körper (Metalllegirungen, Thonkörper), Uebertragung der Wärme auf Flüssigkeiten (Calorimeter), das Schwinden thoniger Körper (Wedgewood's Schwindmaass von 1782), die durch Erwärmung zweier Metalle entstehende Thermoelektricität, die Aenderung des elektrischen Leitungswiderstandes in Metallen und manche andere Erscheinungen.

Von diesen Apparaten lassen die gewöhnlichen Quecksilberthermometer eine Anwendung bei Temperaturen bis zu 300°, bei Stickstoff-

[1]) Wegen der Dissociation des Wasserdampfes kann bei diesen Substanzen, bei denen Wasser einen wesentlichen Bruchtheil der Verbrennungsprodukte ausmacht, die wirklich erreichte Temperatur nicht über 2000° hinausgehen.

füllung bis zu 400° zu, während bei Füllung des Raumes über dem Quecksilber mit flüssiger Kohlensäure die Messung von Temperaturen bis zu 550° C. möglich wird, ohne dass der Apparat leidet (Muhlke, Z. Instr. **1892.** 402; B. **26.** 1815). Luftthermometer gestatten zwar die grösste Genauigkeit der Temperaturmessung und sind aber in Folge dieser hohen Empfindlichkeit in erster Linie für Laboratoriumsversuche geeignet; Luftpyrometer für die Zwecke der Praxis konstruirten Wiborgh (J. Gasbel. **1889.** 7; D. **271.** 117, 163) und Dürr (B. H. Z. **1894.** 414). Als ein auf die Beobachtung optischer Erscheinungen gegründetes Instrument sei besonders das von Le Chatelier (C. r. **114.** 214, 340, 391) angegebene erwähnt.

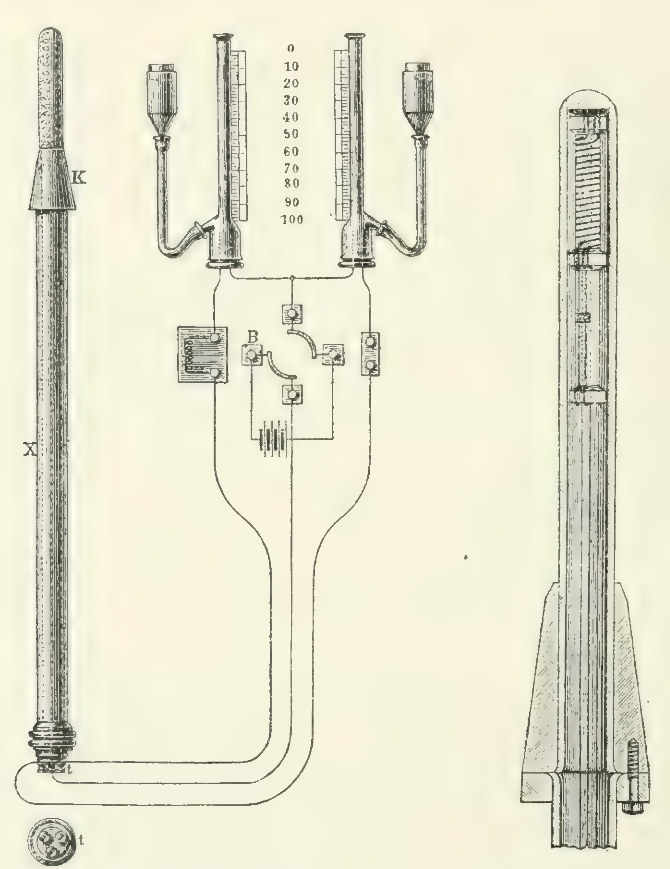


Fig. 243. W. Siemens' elektrisches Widerstandspyrometer.

Fig. 244. W. Siemens' elektrotechnisches Widerstandspyrometer. Detail.

Das von William Siemens herrührende elektrische Widerstandspyrometer Fig. 243 und 244 (Proceedings of Royal Society **1871.** 128; D. **139.** 516; **201.** 41; **209.** 419; **217.** 291; **225.** 463) setzt einen Draht aus sehr reinem Platin der zu messenden Temperatur aus und bestimmt deren Höhe durch Messung der Aenderung, welche der elektrische Leitungswiderstand desselben erleidet. Ein Platindraht von 0,4 mm Dicke

und 10 Siemenseinheiten Widerstand ist in eine feine schraubenförmig um einen Cylinder *c* (Fig. 244) aus hartgebranntem Pfeifenthon laufende Rinne eingelegt, die Enden sind an mässig lange, dickere Platindrähte angeschmolzen und an diese wieder kupferne Leitungsdrähte gelöthet; ausserdem können durch eine verschiebbare Klemme kleine Theile des dünnen Drahtes aus- und eingeschaltet werden, um den Widerstand genau auf die Höhe von 10 Einheiten zu bringen. Ein Ende des dünnen Drahtes ist mit einem dickeren Leitungsdrahte, das andere mit zwei solchen verbunden, diese drei Drähte sind durch übergeschobene Thonröhren isolirt. Der Thoncylinder mit dem feinen Drahte sowie die drei stärkeren Leitungen stecken in einem starken schmiedeeisernen Rohre *x*, das an dem Ende, wo der feine Draht sich befindet, zugeschweisst ist, am anderen Ende eine in Messing gefasste isolirende Thonplatte *t* mit drei Klemmschrauben trägt, die mit den Enden der dickeren Leitungsdrähte verbunden sind. Um den Thoncylinder ist ein Platinblech gewickelt und dieses durch eine Asbestschicht von dem umhüllenden Eisenrohre getrennt. Bei den Instrumenten, die dauernd sehr starke Hitze aushalten müssen, tritt an Stelle des derselben ausgesetzten Theiles des Eisenrohres ein Platinrohr. Zur Messung des elektrischen Leitungswiderstandes dient das in der Fig. 243 schematisch dargestellte Differentialvoltameter und das Verhältniss der in den beiden Röhren desselben entwickelten Knallgasmengen.

Das auf demselben Prinzipe beruhende Widerstandspyrometer von Braun und Hartmann (D. R. P. 56633), welches nach den Versuchen von F. Braun (Elektrotechn. Z. 1888. 421) hergestellt ist, hat ein ähnlich eingerichtetes Pyrometerrohr und misst die Aenderung des Leitungswiderstandes des in einer feuerfesten Chamottebüchse enthaltenen Platindrahtes vermittelst der Wheatstone'schen Brücke.

Das thermoelektrische Pyrometer Le Chatelier's (J. de phys. [2.] 6. 26) beobachtet mittelst eines Galvanometers von Deprez und d'Arsonval die elektrischen Ströme, die in zwei sehr dünnen Drähten durch die Wärmequelle erzeugt werden; der eine der Drähte ist aus reinem Platin, der andere aus einer Legirung von 90% Platin und 10% Rhodium; bei der geringen Dicke derselben zeigt das in einem entfernten Raume geschützt aufzustellende Galvanometer schon nach 5 Sekunden einen der Temperaturhöhe entsprechenden Ausschlag. Das Instrument ist zur Messung aller Temperaturhöhen bis zur Platinschmelzhitze brauchbar; doch muss jedes einzelne Exemplar graduirt werden, indem man das Drahtpaar in kochendes Wasser, Naphtalin und Schwefel, sowie schmelzendes Aluminium, Gold und Palladium einführt, die betreffenden Ausschlaggrössen notirt, durch diese Punkte eine Kurve zieht und so die übrigen Temperaturen bestimmt.

Nach diesem Prinzip, welches durch besondere Versuche von Holborn und Wien (Wiedemann's Ann. **47.** 107; **56.** 360), die das Thermoelement Le Chatelier's mit dem Luftthermometer verglichen, sich als sehr geeignet zur Messung hoher Temperaturen erwies, ist von W. C. Heraeus in Hanau und Keiser und Schmidt in Berlin ein für die Technik bestimmtes Pyrometer (Z. Instr. **15.** 373) konstruirt, für welches die physikalisch-technische Reichsanstalt die Vergleichung aller für die Elemente zur Verwendung kommenden Drähte mit den an das Luftthermometer angeschlossenen

Thermoelementen ausführt. Das Thermoelement eines solchen Pyrometers besteht aus einem etwa 1,5 m langen, 0,6 mm starken Platindraht gegen einen gleich langen und gleich starken Draht einer 10%igen Platin-Rhodiumlegirung. Die Verbindung der beiden Drähte (die heisse Löthstelle) wird unter Ausschluss fremder Metalle durch direktes Zusammenschmelzen hergestellt. Das Element befindet sich in einer unten geschlossenen, von aussen glasirten Porzellanröhre, beide Drähte sind von einander durch eine besondere Porzellankapillare isolirt; zum Schutze ist das Porzellanrohr von einem Nickelrohr umgeben. Für höhere Temperaturen, wo sowohl die Porzellanröhren, als auch die Nickelröhren nicht mehr brauchbar sind, werden besondere Schutzröhren aus schwer schmelzbarer Masse verwandt. Das nach d'Arsonval hergestellte Galvanometer gestattet Messungen von 500° bis 1500°; für noch höhere Temperaturen (Wassergasöfen etc.) können auch Instrumente hergestellt werden, bei denen die Skala noch bis 1600° geht. Das Galvanometer ist so eingerichtet, dass ein Zeiger auf zwei Skalen spielt, von denen die eine die elektromotorische Kraft in Volt anzeigt, damit die Angaben des Instruments stets kontrolirt werden können, während auf der zweiten Skala direkt die Temperaturgrade abgelesen werden.

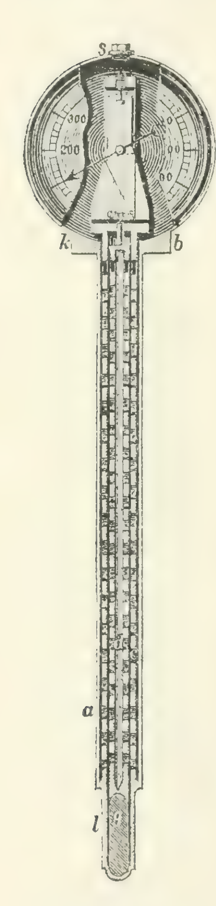


Fig. 245. Graphitpyrometer von Steinle und Hartung.

Bei dem Graphitpyrometer von Steinle und Hartung (Fig. 245) trägt das Schutzrohr a mittelst des Ansatzes k die Büchse b, welche das Zeigerwerk umschliesst und die Skala enthält. Koncentrisch im Schutzrohre a liegen die siebartig durchlöcherten Röhren c und d, von welchen die erstere unten mit a fest verbunden ist und einen undurchlöcherten Fortsatz trägt, oben aber im Ansatze k derartig geführt ist, dass ohne Schlottern, ohne aber auch Klemmung eine geringe gegenseitige Verschiebung der oberen Enden von a und c stattfinden kann; diese Beweglichkeit ist nöthig, weil beim Gebrauche des Instruments beide Röhren verschiedene Temperatur annehmen und sich deshalb verschieden stark ausdehnen. Der untere, undurchlöcherte Fortsatz l des Rohres c enthält den Graphitstab g, auf welchen sich das innerste Rohr d stützt. Bei einer Erwärmung des unteren Theiles dehnt sich l merklich aus, während der Graphitstab keine erhebliche Längenausdehnung zeigt; dem entsprechend sinkt die Röhre d gegen c ein wenig abwärts. Auf dem oberen Ende von d liegt der kurze Arm eines Winkelhebels, dessen Drehpunkt, wie das ganze übrige Zeigerwerk, auf einer mit dem Rohre c fest verbundenen Platte angebracht ist. Durch eine feine Nickelkette wird die Bewegung des längeren Hebelarmes auf die Achse des Zeigers übertragen; eine feine, mit dieser Achse verbundene Feder verhindert ein todtes Spiel des Zeigerwerks. Die ein-

ander eng umschliessenden Röhren c und d nehmen immer sehr nahe gleiche Temperatur an, erleiden also gleiche Ausdehnung und geben deshalb zu keiner Bewegung des Zeigers Anlass, nur die Ausdehnung des Stückes l gegenüber dem Graphitstab g bewirkt die Drehung des Zeigers; es braucht also nur der Theil l der Einwirkung der zu messenden Temperatur ausgesetzt zu werden. Die Indexscheibe des Pyrometers ist bis auf 1200° graduirt, ziemlich genau giebt es die Temperatur bis etwa 450° an (Fischer, D. **230**. 321). Durch rasche Abkühlung wird das Instrument unrichtig, lässt sich aber dann mit Hülfe einen beigegebenen Schlüssels, dessen eines Ende einen Schraubenzieher bildet, während das andere die Form eines Uhrschlüssels hat, leicht wieder justiren; dabei wird mit dem Schraubenzieherende die Verschlussschraube s gelöst, dann mit dem anderen durch die so frei gewordene Oeffnung der Zeiger in die richtige, der herrschenden Temperatur entsprechende Lage gebracht. Es wird empfohlen, diese Justirung auszuführen, während der empfindliche Theil des Instruments sich in siedendem Wasser befindet.

Prinsep's Skala (D. **28**. 421. Edinburg. J. of. Sc. **17**. 168), revidirt von Erhard und Schertel (Jahrb. f. d. Berg- und Hüttenw. im Kgr. Sachsen f. **1879**. 154), erlaubt durch Beobachtung der Schmelzung von Legirungen aus Silber, Gold und Platin genaue Temperaturbestimmungen zwischen 954 und 1775° C. Die Metalle werden am bequemsten in Form kleiner Ringe von etwa 1 cm Weite und 3 mm Dicke angewandt, die man in einer nach Art einer Kugelform zangenförmig eingerichteten eisernen Form giesst. Man hängt die Ringe entweder an einen Draht, dessen unteres Ende man zu einer Oese biegt, oder schiebt sie auf einen dünnen Eisenstab, der am Ende mit einem Querbolzen versehen ist, damit die Ringe nicht heruntergleiten können; erstere Methode empfiehlt sich mehr. Die Metalle für die Legirungen müssen von grösster Reinheit sein. Die angewandten Mischungsverhältnisse und dazu gehörigen Schmelztemperaturen sind:

Gewichtsprozente		Schmelzpunkt	Gewichtsprozente		Schmelzpunkt
Silber	Gold	° C.	Gold	Platin	° C.
100	—	954	65	35	1285
80	20	975	60	40	1320
60	40	995	55	45	1350
40	60	1020	50	50	1385
20	80	1045	45	55	1420
—	100	1075	40	60	1460
			35	65	1495
Gold	Platin		30	70	1535
100	—	1075	25	75	1570
95	5	1100	20	80	1610
90	10	1130	15	85	1650
85	15	1160	10	90	1690
80	20	1190	5	95	1730
75	25	1220	—	100	1775
70	30	1255			

Eine ähnliche Skala, die auch die niedrigeren Temperaturstufen berücksichtigt und von 315 bis 1385° C. geht, liefert die Deutsche

Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Rössler (B. H. Z. 1886. 119, 343) mit folgenden Gliedern:

Mischungsverhältnisse und Schmelztemperaturen.

Metall oder Legirung	Schmelzpunkt ° C.	Metall oder Legirung	Schmelzpunkt ° C.
Kadmium	315	950 Gold + 50 Platin	1100
Zink	412	900 „ + 100 „	1130
Aluminium	620	850 „ + 150 „	1160
800 Silber + 200 Kupfer	850	800 „ + 200 „	1190
950 Silber + 50 Kupfer	900	750 „ + 250 „	1220
Silber	954	700 „ + 300 „	1255
400 Silber + 600 Gold	1020	600 „ + 400 „	1320
Gold	1075	500 „ + 500 „	1385

Für noch höhere Temperaturen dienen H. Seger's Pyroskope (D. 261. 37. B. H. Z. 1886. 215. Thon-Ind.-Z. 1886. 135). Dieselben bestehen aus einer Reihe von Porzellanglasuren mit immer steigendem Gehalt an Thonerde und Kieselsäure und immer geringerer Schmelzbarkeit. Aus den Massen werden mittelst kupferner eingeölter Formen kleine Tetraëder geformt von 6 cm Höhe und 1,5 cm der dreieckigen Basiskante und zur Feststellung der Temperaturen in den Ofen gesetzt und ihr Niedergehen beobachtet. Es sind im Ganzen 45 Nummern solcher Kegel in der Praxis eingeführt; die ersten 30 dienen zur Temperaturmessung in den Oefen der Thonwaarenindustrie bis zur Garbrandtemperatur des Porzellans, dann folgen 5 Nummern für die Zwecke der Glas- und Eisenindustrie und endlich 10 Nummern für die Feuerfestigkeitsprüfung der Thone. Die Glasuren für die Kegel werden aus verschiedenen Gemischen von Quarzsand, Marmor, Eisenoxyd und Feldspath hergestellt.

In rascher und bequemer Weise erlaubt das Wassercalorimeter die Bestimmung jeder beliebigen Temperaturhöhe, wie es besonders in der von F. Fischer herrührenden Form (Fig. 246) vielfach verbreitet ist. Dasselbe basirt darauf, dass man einen Metallcylinder der zu messenden Hitze aussetzt bis er die gleiche Temperatur angenommen hat, dann in Wasser wirft und aus der von diesem aufgenommenen Wärmemenge die zu bestimmende Temperaturhöhe berechnet. Um den Halter zu Erhitzung der durchbohrten Cylinder aus Platin oder Nickel sowohl für lothrechte, wie wagerechte Feuerkanäle verwenden zu können und den glühenden Cylinder rasch und sicher in das Wassergefäss zu bringen, dient ein mit entsprechendem Ausschnitt *v* versehener schmiedeeiserner Behälter *a* (Fig. 247), an dessen etwa 0,5 m langen Stiel *b* ein Holzgriff *f* geschraubt wird, womit gleichzeitig die Asbestscheibe *d* gegen den Metallring *c* festgehalten wird. Diese Asbestpappe schützt die Hand vor zu arger Hitze und erleichtert die ganze Handhabung der Vorrichtung. Die scharfen Kanten des Metallcylinders *e* sind etwas abgerundet, um das Einwerfen in das Wassergefäss zu erleichtern. Das Calorimetergefäss *B* (Fig. 246a) wird aus starkem Messingblech hergestellt und innen mit Asbestpappe ausgekleidet. Oben ist dasselbe so geformt, dass der starke Rand des

zweckmässig aus versilbertem Kupferblech hergestellten Gefässes A sicher aufliegt; an die Berührungsstelle beider wird passend ein dünner Asbest- oder Gummiring gelegt, die Fuge wird durch Lack wasserdicht geschlossen. Ein Asbestring M hält den unteren Theil des Gefässes A fest. Der Siebboden N verhütet, dass der eingeworfene Metallcylinder auf den gewölbten Boden des Gefässes fällt und dadurch zu Wärmeverlusten Veranlassung giebt. Eine mit zahlreichen Oeffnungen versehene Blechhülse S sichert den unteren Theil des Thermometers T (verkürzt gezeichnet), während der obere Theil desselben durch eine geschlitzte Messinghülse E geschützt wird. Der Theil des Deckels, welcher das Thermometer trägt (Fig. 246 b) ist durch Schrauben bei z befestigt, der durch Gelenke C damit verbundene andere Theil kann durch einen Haken H gehalten werden. Die Einwurfsöffnung O

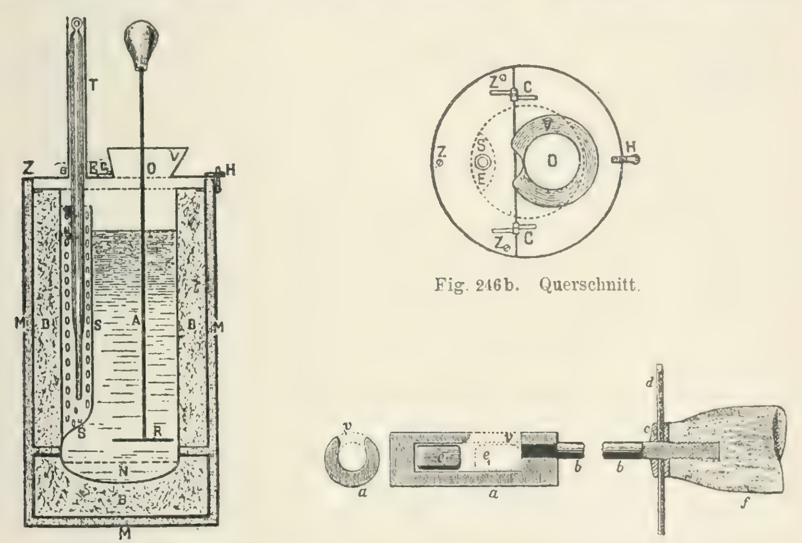


Fig. 246 a. Durchschnitt.

Fig. 246 b. Querschnitt.

Fig. 247. Halter für den Metallcylinder.

Fischer's Wassercalorimeter.

ist mit einem, dem Thermometer gegenüber ausgeschnittenen Trichterrand versehen, welcher zur Vermeidung der Berührung durch den glühenden Cylinder mit Asbestpapier ausgekleidet werden kann. Der Raum zwischen beiden Cylindern A und B wird mit leichten Federn (Daunen) gefüllt. — Bei Verwendung dieser Vorrichtung legt man den Cylinder e durch die Oeffnung v in den Halter a ein, setzt diesen Theil der zu messenden Temperatur aus, fasst dann mit der linken Hand den Elfenbeinknopf des Rührers R, mit der rechten den Griff f, bringt rasch durch leichten Ruck den Cylinder e in die Lage e_1 und lässt ihn durch halbe Drehung der rechten Hand in das Wassergefäss A fallen, bewegt den Rührer auf und ab und liest ab, sobald das Thermometer die höchste Temperatur zeigt. Für Platincylinder verwendet man ein kleines Calorimetergefäss und so viel Wasser, dass der Gesammtwasserwerth 120 g Wasser entspricht; für Nickelcylinder nimmt man passend ein grösseres Gefäss von 250 g Wasserwerth.

Aus der abgelesenen Temperatur des Calorimeters und dem bekannten

Wasserwerth desselben ergiebt sich die von dem Metallcylinder abgegebene Wärmemenge und aus dieser, sowie dem bekannten spezifischen und absoluten Gewicht des Cylinders die zu messende Temperatur desselben.

Die Feuerungsanlagen.

Als eine Feuerungsanlage bezeichnet man, allgemein gesprochen, einen Apparat, in dem durch Verbrennung eines brennbaren Stoffes und für einen bestimmten Zweck Wärme erzeugt wird. An solcher Anlage kann man drei Haupttheile unterscheiden:

I. den Verbrennungsraum, in dem das Brennmaterial sich befindet und die Verbrennung selbst sich vollzieht. Die dabei gebildeten Flammengase gelangen von hier aus über die Feuerbrücke, die das Brennmaterial zusammenhält, eine innige Mischung der Flamme mit Luft bewirkt und dem Strom der Gase die gewünschte Richtung giebt, nach

II. dem eigentlichen Ofen, in welchem die Wärme nutzbar gemacht, d. h. den Verbrennungsprodukten entzogen wird, während

III. der Kamin oder Schornstein die durch den Fuchs zu ihm gelangenden ausgenutzten Gase abführt, meist auch den für die Ansaugung der Verbrennungsluft nöthigen Luftstrom zu erzeugen hat. Wo für die letztere Funktion ein besonderer Ventilator angeordnet ist, arbeitet der Ofen „mit Unterwind“.

Diese drei Theile sind nicht immer konstruktiv scharf geschieden, oft sind zwei derselben in einen zusammengezogen, manches Mal fehlt der Schornstein gänzlich.

I. Der Verbrennungsraum ist nach Form, Grösse und Einrichtung prinzipiell verschieden je nach dem Aggregatzustande und der Art der Brennmaterialien, die in ihm mit dem Sauerstoff der Luft in Reaktion treten sollen.

A. Für feste Brennmaterialien dienen Verbrennungsräume von mehr oder weniger prismatischer Gestalt; kohlenstoffärmere Brennstoffe, wie Holz und Torf, werden direkt auf der Sohle derselben verbrannt. Andere Brennstoffe, wie Braun- und Steinkohle sowie Cokes, welche wegen des grossen Kohlenstoffgehalts reichliche Luftzufuhr und häufigere Beseitigung der Asche und Schlacke nothwendig machen, erfordern die Anbringung eines Rostes, der, quer durch den Verbrennungsraum gehend, diesen in einen oberen Feuerraum und einen unteren Aschenraum zerlegt. Beide Räume sind mit Thüren nach aussen versehen, von denen die obere, die Heizthüre zur Beschickung des Feuerraums mit frischem Brennmaterial dient und während des Betriebes nur für diesen Zweck oder zur Schürung des Feuers geöffnet wird; an ihre Stelle tritt in manchen Fällen eine mechanische Vorrichtung, welche selbstthätig und ununterbrochen das Brennmaterial zuführt, also das periodische Oeffnen vermeidet. Die untere, zum Aschenraume führende Thüre dient der Regelung der von unten zum Brennmaterial tretenden Verbrennungsluft und bleibt dauernd geöffnet. Die hier einströmende Luft wird durch die Spalten des Rostes sowie

die Lücken des darüber aufgeschichteten Brennstoffes in viele dünne Luftsäulen zertheilt und so gezwungen, die ganze Masse des letzteren zu durchdringen. Zugleich aber nutzt sie auch noch einen grossen Theil der Wärme aus, die von den Wänden des Aschenraums absorbirt und vom Roste nach unten ausgestrahlt wird und sonst verloren wäre.

Der Rost besteht aus einer Anzahl parallel zu einander und in gleichen Abständen gelagerter Stäbe aus Guss- oder Schmiedeeisen, deren obere Flächen in der Regel eine horizontale oder von der Feuerthür abwärts geneigte Ebene bilden. Um ihre Ausdehnung durch die Wärme und Reinigung von Schlacken zu ermöglichen, sind sie von

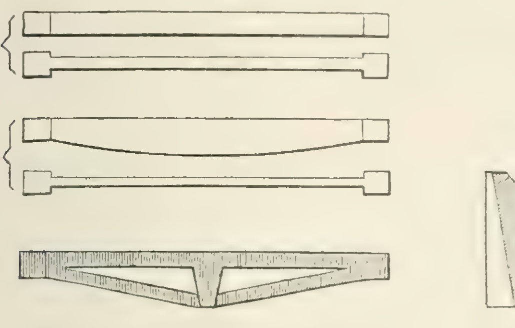


Fig. 248 bis 250. Einfache Roststäbe.

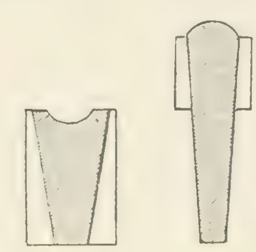


Fig. 251 u. 252. Roststäbe mit gekrümmter Oberfläche.

einander getrennt und auf Stützen lose gelagert. Während schmiedeeiserne Roststäbe meist die Form einfach parallelepipedischer Stangen mit rechteckigem Querschnitt erhalten, giebt man den gusseisernen die verschiedensten Formen und Profile, wie sie die Fig. 248 bis 250 in Längsschnitten, Fig. 251 und 252 in Querschnitten nach Parnicke zeigen.

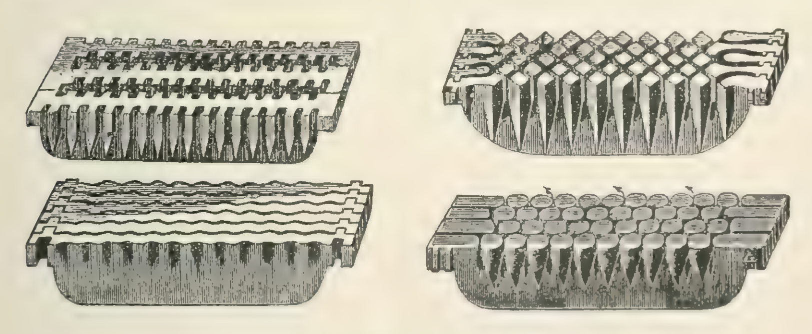


Fig. 253 bis 256. Schlangen-, Polygonal- etc. Roststäbe.

In Fig. 251 befindet sich auf der oberen Fläche eine Rinne, die Aschnuth, in der die Asche liegen bleibt und so das Abschmelzen der Roststabkante verhindert, während die abgerundeten Kanten bei Fig. 252 das sofortige Durchrieseln der Asche erleichtern. Noch komplizirtere Formen zeigen die Schlangen-, Polygonal- etc. Roststäbe Fig. 253 bis 256, welche der Luft nur durch enge und vielfach gewundene Oeffnungen Zutritt

gewähren, um ihr auch auf stark sinternde Kohlen die Einwirkung zu ermöglichen oder leicht zerfallendes Material am Durchgleiten zu hindern. Dieselben verursachen aber wiederum Schwierigkeiten bei dem für die Reinhaltung der Spalten unvermeidlichen Schüren. Den Spalten zwischen geraden Roststäben giebt man eine Breite von 5 bis 30 mm; für Brennmaterial, das in grossen Stücken brennt und nicht zerspringt, können sie breiter sein, leicht zerfallendes erfordert schmälere. Die Grösse der totalen Rostfläche wird bestimmt nach der Menge an Brennmaterial und der Lebhaftigkeit, mit der die Verbrennung vor sich gehen soll; sie bewegt sich z. B. für Steinkohlen zwischen 5 qdm Rostfläche pro 1 kg und Stunde und 2 qdm pro 3 kg und Stunde. Für gleichen Kohlenkonsum hat man bei kleinerem Rost Verbrennungsräume mit lebhafter Verbrennung, bei grösserem Rost solche mit langsamer Verbrennung, „schlafendes" Feuer wenn die angeführte obere Grenze gerade erreicht ist. Hierin sind je 2 kg Holz und Torf einem kg Steinkohle gleichwerthig.

Als freie Rostfläche bezeichnet man den der gesammten Fläche der Rostspalten entsprechenden Theil der totalen Rostfläche. Das einzuhaltende Verhältniss ihrer Grössen bestimmt sich für Dampfkessel nach Redtenbacher's Tabelle, worin $\frac{Rt}{B}$ das Verhältniss der totalen Rostfläche in Quadratmeter zur Anzahl Kilogramm Brennmaterial, die in der Stunde verbrannt werden sollen, δ die entsprechende Dicke der Brennstoffschicht in Meter und Rf die freie Rostfläche bezeichnet:

Brennmaterial	$\frac{Rt \text{ qm}}{B \text{ kg}}$	δ *m*	Rf
Steinkohle (Dampfkessel)	$\frac{1}{48}$	0,1	0,25 Rt
Cokes (Lokomotive) . .	$\frac{1}{379}$	0,4	0,50 Rt
Holz	$\frac{1}{114}$	0,2	0,30 Rt
Holzkohle	$\frac{1}{48}$	0,18	0,25 Rt

Neben den horizontal liegenden Planrosten hat man noch geneigte und Schrägroste und Treppen- sowie Etagenroste konstruirt, welche entweder den Zweck haben, die Verwendung besonderer Arten von Brennmaterial — z. B. von mehr feinstückigen oder klaren Kohlen — zu ermöglichen, oder die Verbrennung dadurch zu einer mehr rauchlosen zu gestalten, dass sie das frisch aufgegebene Brennmaterial nach und nach der Zone grösster Gluth zuzuführen gestatten und so eine vor der eigentlichen Verbrennung einhergehende Vercokung in geringer Hitze ermöglichen.

Einen Schrägrost einfachster Konstruktion zeigt Fig. 257; derselbe besteht aus quadratischen oder rechteckigen Stäben, die mit

ihrem oberen hakenförmigen Ende auf einem Rostbalken hängen, mit dem unteren platten Ende sich auf einen zweiten winkelförmigen Rostbalken stützen.

Auf der Anwendung des Schrägrostes beruht z. B. die als Innenfeuerung für Dampfkessel vielfach gebräuchliche Tenbrink-Feuerung (vergl. D. 224. 245; Armengaud, Public. industr. 23. 433) Fig. 258, bei welcher das Prinzip der rückkehrenden Flamme und der sekundären Luftzuführung zur Anwendung gelangt. Die Heizung erfolgt in dem unter dem eigentlichen Kessel *k* quer zu diesem gelegenen und ebenfalls mit Wasser erfüllten Cylinder *c*, der von ein bis zwei geneigten Rohren durchsetzt wird. Diese bilden die Verbrennungsräume *v* und enthalten die ca 48° gegen die Horizontale geneigten Roste *r*, an welche sich oben je eine kastenförmige Rostplatte anschliesst. Die Weite dieses Kastens ist verstellbar, wodurch man die Dicke der eintretenden Kohlenschicht reguliren kann. Ebenso ist die Menge der über dem Roste eintretenden Luft regulirbar, während die Luft unter den Rost durch die verschliessbare Oeffnung *o* gelangt. Durch eine tiefere, ebenfalls verschliessbare Oeffnung können Asche und Schlacken beseitigt werden. Die Roststäbe tragen am oberen Theile treppenförmige Rippen, um das Durchfallen kleiner Kohlenstücke zu verhindern und den Zutritt der hier in geringerem Maasse erforderlichen Verbrennungsluft zu verringern. Die zerkleinerten Kohlen werden durch den Füllkanal aufgegeben und, während sie langsam abwärts rutschen, vercokt, die Destillationsprodukte treffen auf die von unterhalb kommenden glühenden Gase, entzünden sich und verbrennen bei genügender Luftzufuhr vollständig. Die tiefer gelangenden Cokes verbrennen bis auf die Rückstände, welche sich am Fusse des Rostes ansammeln und den Verbrennungsraum abschliessen. Diese spezielle Feuerung charakterisirt sich demnach: 1. durch die Zurückleitung der gasförmigen Verbrennungsprodukte über die abwärts rutschende Kohle nach oben (also dieser entgegen) zu dem Zwecke, die frisch aufgegebene Kohle zu entgasen und die dabei entstehenden Destillationsprodukte zu verbrennen (vorgezogene Feuerbrücke); 2. durch die kontinuirliche Beschickung auf geneigtem Roste (unter Einwirkung des Eigengewichts des Brennstoffes).

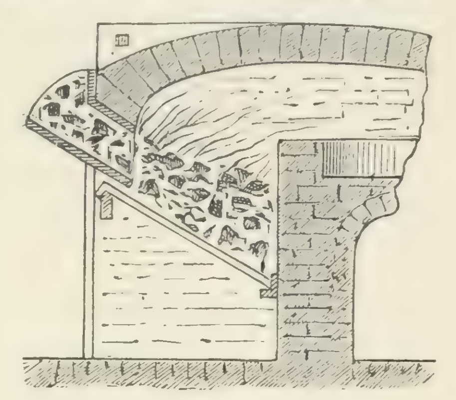


Fig. 257. Einfacher Schrägrost.

Andere Feuerungen, die auf Verwendung des Schrägrostes beruhen, sind die Konstruktionen von Thost (D. R. P. 21 898), Cario (D. R. P. 32 833), Donneley (D. R. P. 65 736), Ruthel (D. R. P. 75 111) u. A.

Einen Treppenrost zeigt Fig. 259; derselbe besteht aus flachen Eisenplatten, deren Länge gleich der Breite des Feuerungsraumes oder, wenn diese 70 bis 80 mm überschreitet, halb so gross ist, wodurch noch eine Stütze in der Mitte erfordert wird. Die Platten liegen auf

leistenartigen Vorsprüngen in die Ofenwand eingelassener gusseiserner Wangen resp. einer doppelseitigen Mittelwange, die sich oben an die eiserne Unterlage der Ofenstirnmauer, unten an den ersten Balken eines, den Abschluss der Feuerung bildenden, kurzen Planrostes anlegen.

Das Beispiel eines Etagenrostes giebt der Klarkohlenrost von Bolzano (Fig. 260). Dieser besteht aus einem oder zwei Systemen geneigter, an den Enden mit treppenartig geformtem Ansatze *e* versehener Roststäbe *b b*, von denen immer der zweite durch einen um einen Bolzen *c c* drehbaren Hebel *dd* in senkrechter Richtung verschieb-

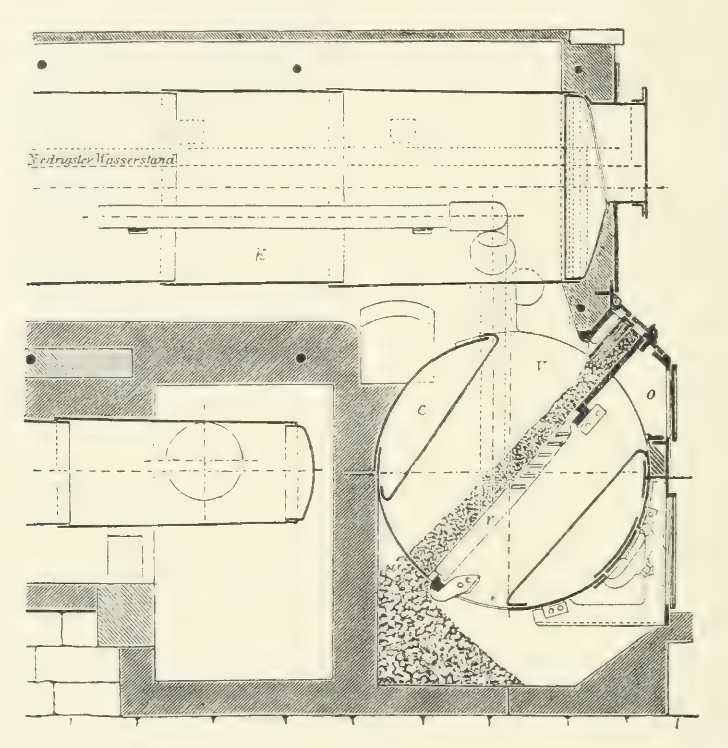
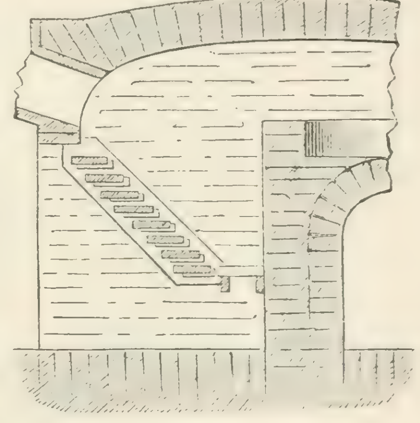


Fig. 258. Tenbrink's Feuerung.

bar ist, und einem Planroste *f*, der an einer Handhabe herausgezogen werden kann. Das obere Ende des Rostes wird von einer mit Schaulöchern versehenen Platte abgeschlossen, über der sich die Aufschüttvorrichtung befindet. Diese besteht aus einer, auf den angegossenen Zapfen *a* ruhenden, mit Seitenwänden versehenen Platte, die sich mittelst eines Handgriffs nach vorn niederkippen lässt. Beim Feuern wird der auf der Aufgabeplatte befindliche Brennstoff durch Heben derselben auf den Rost hinabgestürzt, wobei die Treppenstufen ein Vorrollen etwas grösserer Stücke verhindern, und auf den geneigten Rostflächen ausgebreitet. Ist der Brennstoff backend und schlackenbildend, so wird durch mehrmaliges Bewegen der Hebel *d d* die zusammengesinterte Masse aufgelockert; das dabei durch die Rostspalten auf die Platte *o* fallende Kohlenklein schiebt man mit einer Krücke

auf die untere geneigte Rostfläche. Nach zwei- bis dreimaligem Aufgeben schürt man zuerst von der unteren Treppe auf den Planrost, dann von der oberen auf die untere Treppe. Alle 2 Stunden wird zur Entfernung der Schlacke die Planrostfläche mehrmals durchgeschürt, um die Schlacke zu lockern, dann diese durch Zurückziehen des Rostes in den Aschenfall gestürzt. Dann schiebt man den Rost sogleich wieder vor, bedeckt ihn mittelst Schüreisens mit den Rückständen der unteren Treppe und breitet ebenso auf dieser einen Theil des Feuers von der oberen aus, doch so, dass immer eine Feuerschicht auf den Rostflächen zurückbleibt, um den sofort nachgestürzten frischen Brennstoff augenblicklich zur Entzündung zu bringen.

Um die periodischen Störungen der Verbrennung zu vermeiden, welche bei jeder Oeffnung der Heizthür zur Aufgabe neuen Brennmaterials durch den Zutritt überschüssiger kalter Luft veranlasst werden, hat man mechanische Roste konstruirt, bei denen durch eine besondere Vorrichtung die abwechselnden Roststäbe auf- und abwärts bewegt werden, wodurch das Brennmaterial dauernd vorrückt und in entsprechendem Maasse aus einem höher gelegenen Fülltrichter nachsinkt (Mac-Dougall's Rost).


Fig. 259. Treppenrost.

Ueber den Einfluss von Qualität und Quantität der Brennstoffe bei der Verbrennung über dem Roste stellte Meidinger (Z. Ing. **1878**. 334. 403. 470) folgende Regeln auf:

Die dem Brennstoffe auf dem Roste zu gebende Schütthöhe entspricht der Zugstärke.

Für jede Zugstärke giebt es eine gewisse, von der Natur des Brennstoffs abhängige Schütthöhe, bei welcher eine grösste Menge Wärme entwickelt wird und der grösste Nutzeffekt entsteht.

Hohe Schicht giebt in potenzirter Weise mehr Wärme wegen des nothwendigen stärkeren Zuges und wegen ermöglichten besseren Verbrauchs des Sauerstoffs.

Hohe Schicht giebt grösseren Nutzeffekt der Heizungsanlage, da weniger überschüssige Luft in den Schornstein zieht.

Kleinere Brennstoffstücke gestatten niedrigere Schicht, als grosse Stücke.

Kleine Stücke geben eine Verbrennung mit weniger Sauerstoffüberschuss, da die Luft mehr vertheilt hindurchzieht; dadurch erhöhen sich die Wärmeentwickelung und der Nutzeffekt der Heizungsanlage.

Man vermag ein um so schwächeres Feuer (geringe Wärmeentwickelung) noch zu unterhalten, je kleiner die Stücke sind.

Gasarme Brennstoffe erfordern bei gegebenem Rost und Schornstein höhere Brennstoffschicht für beste Verbrennung, als gasreiche.

Sehr gasarme Brennstoffe geben bei demselben Rost und Schornstein (wahrscheinlich) weniger Wärme, als sehr gasreiche.

Gasarme Brennstoffe geben höheren Nutzeffekt der Heizungsanlage, da weniger überschüssige Luft in den Schornstein zieht, als bei gasreichen Brennstoffen.

Gasarme Brennstoffe lassen sich bei demselben Schornstein nicht nur unter gleicher, sondern selbst unter grösserer Wärmeentwickelung brennen, als gasreiche; sie erfordern dann jedoch grösseren Rost und höhere Brennstoffschicht.

Alles, was darauf hinwirkt, die Temperatur innerhalb des glühenden Brennstoffs zu vermindern (Ableitung wie Ausstrahlung der Wärme nach dem die Wärme nutzbar machenden Stoff), trägt zur stärkeren Verbrennung und Erhöhung des Nutzeffekts bei, da die vollständige Verbrennung dann mit geringerem Sauerstoffüberschuss erfolgt.

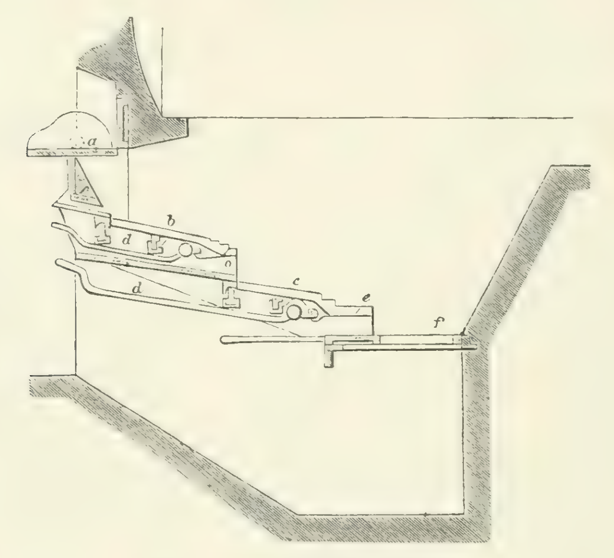


Fig. 260. Bolzano's Klarkohlenrost.

Kleine, von guten Wärmeleitern umgebene Feuerungen geben bei hinreichend hoher Schicht einer reinen Kohle (Cokes oder Anthracit) eine fast vollkommene Verbrennung ohne Sauerstoffüberschuss.

Zur Erzielung des grössten Nutzeffekts einer gegebenen Heizungsanlage sollte die Zugstärke während einer Schürperiode derartig regulirt werden, dass sie am Anfang am grössten, am Ende am schwächsten ist, namentlich bei Anwendung gasreicher Brennstoffe.

Ganz anderer Heizungsvorrichtungen bedienen sich die Feuerungsanlagen für staubförmiges Brennmaterial (vergl. Cario, Z. Ing. **1893**. 512; D. **292**. 265; Schneider, Z. Dampfkessel-Ueberw.-Ver. **1895**. 336, 380, 403, 425), bei denen der durch Vermahlen feinst vertheilte Brennstoff an allen Punkten seiner Oberfläche mit der Verbrennungsluft in Berührung kommt, wodurch eine sehr vollkommene Verbrennung ermöglicht wird; die Einführung des Kohlenstaubes in den Feuerungsraum und Vermischung desselben mit der nöthigen Luftmenge wird meist durch Anwendung von gepresster Luft bewirkt. Entsprechende Konstruktionen sind nach einem ersten 1873 von F. R.

Crampton ausgeführten Versuche von Wilkinson (D. R. P. 69083); Wegener und Baumert (D.R.P. 63955, 66843, 67622, 72876, 76985, 79462), Friedeberg (D. R. P. 74321, 74495, 74697, 74714; vergl. Kosmann, B. H. Z. 1894. 371), Schwartzkopff (D. R. P. 75909) u. A. angegeben worden und haben sich vielfach in der Praxis bewährt. Als allgemeine Vortheile dieser Heizmethode giebt für Dampfkessel Schneider an: höchste Ausnutzung des Brennmaterials, vollkommene Rauchlosigkeit, Einfachheit der Bedienung, gleich günstige Verwendbarkeit jeden Brennmaterials, das sich überhaupt in Staubform verwandeln lässt, leichte Anpassung der Feuerung an die jeweiligen Dampfbedürfnisse, Schonung der Kessel und die schnelle Beseitigung der Einwirkung des Feuers im Falle der Gefahr. Als Nachtheile stehen dem gegenüber der Umstand, dass die zu verwendende Kohle in Staubform umgewandelt werden muss, die beim Betriebe der meisten dieser Vorrichtungen

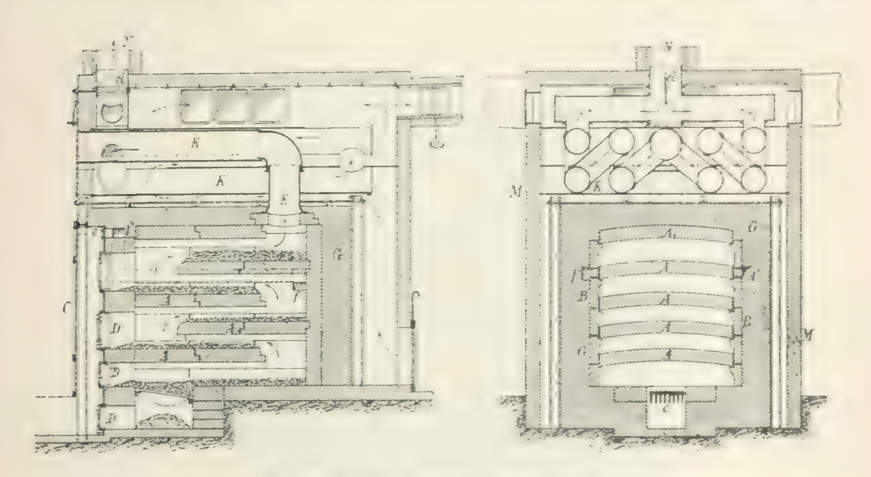


Fig. 261 u. 262. Perret's Staubfeuerung.

erforderliche mechanische Kraft, die starke Aschenablagerung in den Feuerzügen und die schwer zu vermeidende Staubbelästigung.

Einen mit Kohlenstaubfeuerung versehenen Ofen, der in Frankreich vielfach Anwendung findet und besonders für Heizungsanlagen von Bedeutung sein soll, konstruirte Perret (D. R. P. 36604, 37482; vergl. D. **263**. 371; Armengaud, Publ. industr. **31**. 30). In der für den angegebenen Zweck bestimmten Form, Fig. 261 und 262, ist der Feuerraum ausgesetzt mit einigen Platten *A*, die zur Vergrösserung ihrer Tragkraft leicht gewölbt sind. Sie lassen zwischen sich Oeffnungen *D*, die während des Heizens durch Thüren geschlossen werden. Durch diese Oeffnungen, vor denen sich eine Blechthüre *C* befindet, erfolgt das Einwerfen und Ausbreiten des Cokesstaubes. Das Mauerwerk *G* umschliesst den Feuerraum ringsum. Diesen Ofen umgeben die gemauerten Wände *M* in geringer Entfernung, durch den Zwischenraum streicht die zu erwärmende Luft. Die zur Verbrennung des Cokesstaubes nöthige Luft tritt von unten in den Raum zwischen der Blechthüre *C* und der gusseisernen Platte, an der die Thüren *D* gelagert sind, erwärmt sich hier und tritt durch, mittelst

Schiebern regelbare kleine Oeffnungen *D* in die einzelnen Feuerräume. Zum Anfeuern ist in der untersten Feuerstelle ein kleiner Rost *c* angeordnet, auf dem mit Spähnen, Holz- und Cokesstücken zuerst eine Flamme erzeugt wird, die durch die Feuerzüge streicht und die Platten *A* zum Glühen bringt. Hierauf wird auf jede Platte eine dünne Schicht Kohlenstaub gebracht und etwas Luft zugeleitet; sind die einzelnen Schichten ins Glühen gerathen, so kann das Rostfeuer gelöscht werden. Die Feuergase durchziehen die Blechröhren *K* und ziehen in den, durch eine Drosselklappe *d* regelbaren Rauchfang *N*. Je nach der Temperatur der Aussenluft ist eine ein- bis viermalige Schürung nothwendig, bei welcher die auf den Platten liegenden Glühschichten so bewegt werden, dass sie auf die nächstuntere Platte fallen und damit schliesslich im Aschenraume ankommen; hierauf erfolgt das Aufwerfen neuen Brennmaterials. Auf den Platten *A* können stündlich 2 bis 8 kg Kohlenstaub für 1 qm Fläche verbrannt werden. Die Regelung der Ver-

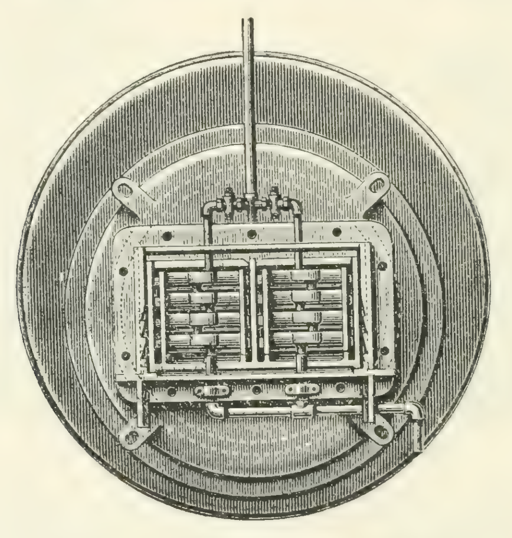


Fig. 263. Nobel's Schalenbrenner. Vorderansicht.

brennung erfolgt durch die Schieber in den Thüren *D* und die Klappe *d*. Es ist noch eine Zuführung von Verbrennungsluft durch die Kanäle *f* vorgesehen, deren Regelung durch einen Gitterschieber bei *e* erfolgt.

B. Flüssige Brennmaterialien. — Geschichtliches. Die Heranziehung flüssiger Brennstoffe für Heizungszwecke ist — abgesehen von einigen älteren Nachrichten über Verwendungen von rein lokaler Bedeutung — durchaus jüngeren Datums und entstammt, soweit es sich um technische Heizungen handelt, durchgehends dem 19. Jahrhundert. Im Jahre 1830 sollen Kohlenwasserstoffe in Verbindung mit einem Dampfstrahl von Pinkus (Iron **1885**. II. 473) zur Kesselheizung benutzt sein, worüber aber wenig Näheres bekannt geworden ist; dann machten 1862 Bidle in New-York und bald darauf auch Shaw und Linton Versuche mit flüssigen Brennstoffen für Schiffskessel, erhielten auch ein amerikanisches

Patent auf ihre Vorrichtung. 1863 konstruirte Bridge-Adam eine ähnliche Lokomotivfeuerung; in späterer Zeit folgte die Standard Oil Co. (Engineering 1887. II. 207) nebst der Pennsylvanischen Eisenbahn den inzwischen zu Erfolgen gelangten russischen Bemühungen mit der Einführung der Erdölfeuerung für Lokomotiven. Aus dem Jahre 1864 ist über Selwyn's erste Versuche mit den schottischen Schieferölen zu berichten, die 1867 durch Richardson mit bestem Erfolge fortgesetzt und später von Aydon mit Theeröl und von Tarbutt und Henwood fortgeführt wurden. In Frankreich versuchte Mallet 1864 die Dämpfe schwerer Oele für Löthrohrzwecke zu verwerthen, im folgenden Jahre verwandte Audouin (A. ch. [4.] 15. 30; D. **191**. 28) Schweröle des Steinkohlentheers zur Dampferzeugung. 1867/68 führte St. Claire-Deville unter Napoléon III. Ver-

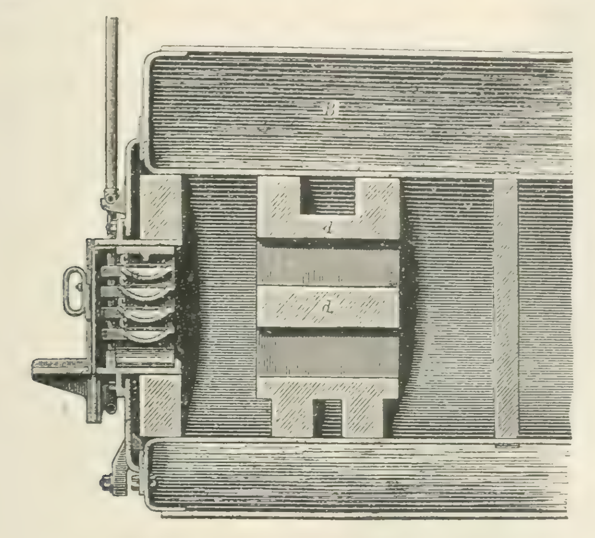


Fig. 264. Nobel's Schalenbrenner. Durchschnitt.

suche mit Petroleumheizung aus. In Russland erfand Spakowsky (Goulischambaroff, Die Naphtaheizung auf Dampfschiffen und Lokomotiven. St. Petersburg **1883**. 27) 1866 eine für die dortigen Oele geeignete Feuerung, die noch auf den Dampfern des Kaspischen Meeres in Gebrauch ist. Um dieselbe Zeit konstruirte auch der Deutsche C. Weiser (Allg. österr. Ch.- u. Techn.-Ztg. **1893**. 134) in Baku einen Naptaheizapparat; Kamenski, Lenz, Brandt, Urqhardt u. A. folgten im Laufe der Jahre mit anderen Formen. Deutsche Versuche, die 1870/71 Dévrient mit drei in Danzig gebauten Torpedobooten ausführte, welche von Wagenknecht mit Petroleumfeuerung nach Audouin's Muster versehen waren, gelangten nicht zu befriedigenden Ergebnissen und erst neuerdings ist es gelungen, die Heizung von Torpedobooten und Panzerschiffen mit Erdölrückständen in erfolgreicher Weise durchzuführen.

Die bisher als Heizmaterial in Betracht gezogenen flüssigen Brennstoffe sind: rohes Erdöl, Erdölrückstände von der Brennöldestillation,

Erdölrückstände von der Schmieröldestillation, Schieferöl, Theeröle und Theer. Davon sind die Schieferöle wegen der nur geringen Menge, in der sie produzirt werden, und ihres meist zu hohen Preises nur von untergeordneter Bedeutung, ebenso pflegt man den rohen Erdölen meist erst die für andere Zwecke verwerthbaren niedriger siedenden Bestandtheile zu entziehen, so dass die zur Heizung verwandten Mengen allgemein als Rückstände bezeichnet werden können. Andererseits werden die von den Gasanstalten gewonnenen Theere am Produktionsorte zur Heizung der Retortenöfen nur insoweit verwandt, als die Marktverhältnisse diese Ausnutzung der in ihnen enthaltenen hohen Heizkraft lohnender machen, wie den Verkauf für Destillationszwecke; allerdings verbrennt man in England einen Bruchtheil der Theere unter den Retorten, der oft bis zu 20 % der gesammten Produktion beträgt.

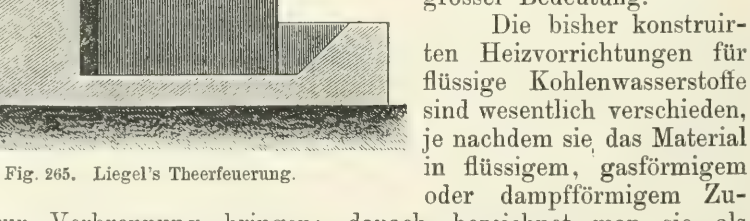


Fig. 265. Liegel's Theerfeuerung.

Der Vortheil der Verwendung flüssiger Heizstoffe gegenüber den festen liegt in erster Linie darin, dass jene bei genügender Luftzufuhr sowohl vollkommen, d. h. ohne Rauchbildung, als auch vollständig, also unter Vermeidung der Verluste verbrannt werden können, die bei Rostfeuerungen durch die unverbrannt in den Aschenraum fallenden und so der Ausnutzung entgehenden Bestandtheile entstehen. Auch der Umstand, dass die flüssigen Materialien für den gleichen Heizwerth sehr viel weniger Raum in Anspruch nehmen, als die festen, ist besonders bei Lokomotiven und Dampfschiffen von grosser Bedeutung.

Die bisher konstruirten Heizvorrichtungen für flüssige Kohlenwasserstoffe sind wesentlich verschieden, je nachdem sie das Material in flüssigem, gasförmigem oder dampfförmigem Zustande zur Verbrennung bringen; danach bezeichnet man sie als Apparate für Herdfeuer, Gasfeuer und Staubfeuer. Davon ist die zweitgenannte Methode, die Gasfeuerung, nicht in Uebung gekommen, weil einerseits die zur Vergasung solcher hochsiedenden Oele erforderliche Temperaturhöhe an sich schon zu Bedenken und Gefahren Anlass giebt, andererseits die nicht verdampfenden Rückstände immer störende Verstopfungen in den Oeldampfröhren hervorrufen.

Die Herdfeuer stellen die ursprüngliche Form der Oelheizung dar; in ihrer einfachsten Gestalt, als stationäre Schalenfeuer, dienten sie in den kleinen Erdölraffinerien Bakus. Flache Schalen werden mit

dem Brennstoffe beschickt und in den Feuerraum geschoben, oder man lässt das Oel in Schalen oder auf Steine, oft auch unmittelbar auf die Herdsohle tröpfeln und darauf abbrennen. In Folge der Unmöglichkeit, hier die Verbrennungsluft in genügender Menge zuzuführen, ist die Rauchentwickelung eine sehr starke; dieser Umstand trug der Ansammlung von Oelraffinerien bei Baku den Namen der „schwarzen Stadt" (Tschorny gorod) ein.

Eine verbesserte Form ist der Schalenbrenner der Gebrüder Nobel, wie ihn Fig. 263 und 264 nach Redwood zeigen. An der Vorderseite des Feuerraumes befindet sich eine Anzahl über einander gestellter Becken, die das brennende Oel allmälig von oben nach unten

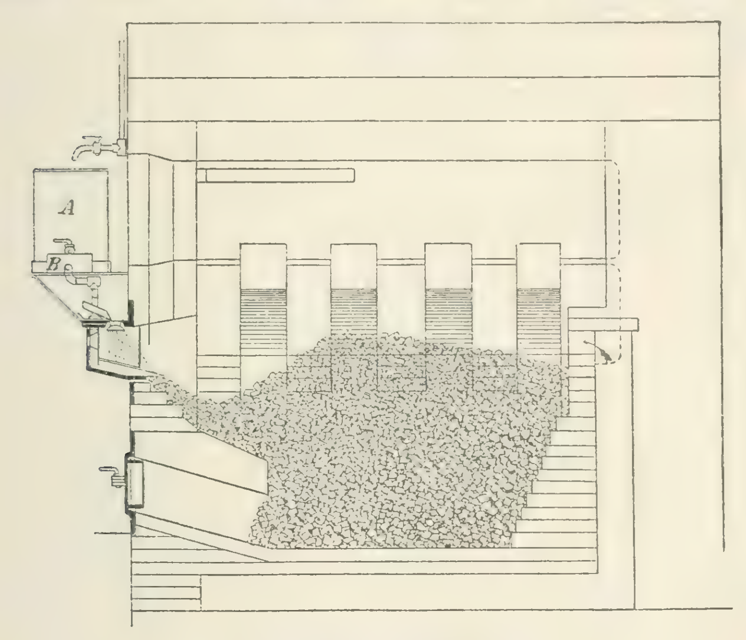


Fig. 266. Horn's Theerfeuerung.

durchfliesst. Dabei tritt Luft zwischen den Becken und durch die vier Oeffnungen *cc* ein, und die Richtung der Flamme wird durch die feuerfesten Mäuerchen *dd* bestimmt. Dieser Apparat ergiebt mit 1 kg Erdölrückstände die Verdampfung von 14,5 kg Wasser gegen nur 12 kg bei Anwendung der Zerstäubungsmethode; auch für hüttenmännische Zwecke hat er sich sehr brauchbar erwiesen.

Herdfeuerungen, die besonders zur Heizung der Retortenöfen mit Gastheer dienen, sind:

Liegel's Theerverbrennungsvorrichtung Fig. 265 nach Schilling, bei der der Theer durch die 3 cm weite Oeffnung *a* auf die 1,60 m darunter befindliche Platte *b* tropft, die sich durch die Vorderwand fortsetzt und dort durch eine kleine Thür *c* abgeschlossen ist. In dieser ist ein auf seiner Gleitfläche sich luftdicht bewegender Schieber angebracht, welcher durch eine Schraube regulirt werden kann und unter dem die Luft zur Verbrennung einströmt. Diese trifft zuerst auf die

sich auf h ansammelnde Lage von glühenden Theercokes, welche dadurch zu hellgrauer Asche verbrannt werden. Der Theer kommt zum Theil schon durch die strahlende Hitze der Feuerungswände zur Verbrennung; der grössere Theil fällt auf die auf der Sohle brennenden Theercokes, breitet sich aus und trifft dort mit der durch den Thürschlitz einströmenden Luft zusammen. Das Auflockern der Theercokes und Herausschaffen der Asche geschieht durch die kleine Thür c, welche etwa alle halbe Stunde geöffnet werden muss. Eine zweite Thür d mit Schauloch ist etwas höher, ebenfalls luftdicht verschliessbar, angebracht.

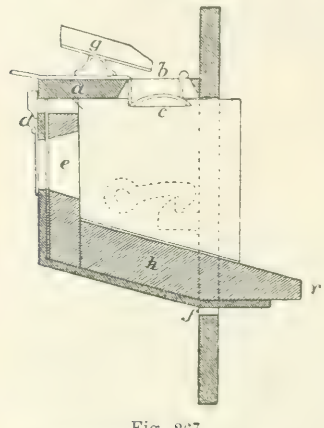


Fig. 267.
Horn's Theerfeuerung. Détail.

Der verbesserte Horn'sche Ofen, welcher in der Bremer Gasanstalt seit längerer Zeit in Funktion ist, bildet, wie Fig. 266 und 267 nach E. Schilling zeigen, zugleich die Feuerthüre, so dass man, um sogleich mit Theer feuern zu können, nur die Einschüttthür des Ofens mit dem Apparate zu vertauschen braucht. Der Apparat ist in Kastenform mit Thürgehängen ganz aus Gusseisen hergestellt. Die Deckplatte a liegt lose auf und ist mit einem runden Loch b von 100 mm Durchmesser versehen, welches sich nach unten erweitert; unter dieser Oeffnung hängt eine schmiedeeiserne Halbkugel c von ebenfalls 100 mm Durchmesser, so dass die untere Locherweiterung in der Deckplatte Luftzutritt gestattet. In der Vorderwand ist unter der Deckplatte ein Luftschlitz d angebracht und ein Schau- resp. Reinigungsloch e eingelassen, welches durch eine Blechklappe geschlossen bleibt. Der Apparat schliesst mit der unteren Thürkante nicht ab, sondern lässt einen Luftschlitz f von 100 mm frei. Der Theerbehälter A von 500 mm Höhe ist an der Seite des Ofens möglichst bequem aufzustellen. In der Seitenwand des Behälters ist 50 mm vom Boden ein 13 mm weites Rohr mit Hahn eingelassen, woran wieder ein Rohrstück geschraubt ist. In die Ausmündung dieses Rohres wird ein dicker zugespitzter Draht gesteckt, durch dessen Vor- und Zurückziehen der Theerauslauf regulirt wird. Der Theer läuft nun, nachdem er durch ein im Behälter angebrachtes feines Sieb gereinigt ist, in ein kleines Gefäss B, von wo aus er durch ein 26 mm weites Rohr nach dem Apparat geführt wird. Das Ende dieses Rohrs wird mit einem **T**-Stück versehen, in welchem ein 10 mm weites Rohr, und zwar mit dem **T**-Stück im Gewinde drehbar, geschraubt ist, damit dieses Einlaufrohr beim Oeffnen der Thür oder Reinigen des Apparats nach oben gedreht werden kann. Der Theer fällt auf die auf dem Apparate stehende Rinne g, die den Einlauf des Theers auf die Mitte der Glocke c konzentrirt; diese Glocke vertheilt den Theer ganz fein in den mit Chamotte ausgesetzten Apparat, woselbst die Verbrennung stattfindet. Eine auf dem Chamotteboden h gelegte 2 mm starke Blechplatte erleichtert die Beseitigung der sich hier ablagernden Theercokes. Auf dem Boden des Apparats bildet sich eine lose dicke Theerlage, die flüssig weiter brennt und schliesslich an der Brennscheide x durch

die unter dem Apparat bei *f* eintretende Luft rauchfrei ganz verbrannt wird. Die sich hier als Rückstand bildenden Theercokes werden in 24 Stunden vier- bis fünfmal nach hinten in den Herd geschoben, wo sie eine ruhende Gluth bilden.

Das Ausströmen des Theers kann auch durch einen sogen. Spritzhahn regulirt werden, wie ihn Fig. 268 nach Schilling zeigt. Der vertikale Ansatz *a* desselben wird an das Theerzulaufrohr angeschraubt. Das der Ofenwand zugekehrte Ende ist mit einer Kappe *b* versehen,

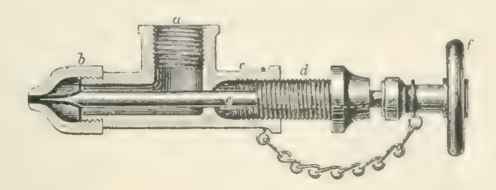


Fig. 268. Spritzhahn.

in welcher sich eine 1,5 bis 2 mm weite Oeffnung befindet. Das andere horizontale Ende *c* ist als Stopfbüchse konstruirt und mit einer ziemlich langen Schraube *d* geschlossen, die einer in der Achse liegenden horizontalen Nadel *e* als Führung dient. Das nach aussen vorstehende Ende der Nadel ist mit einem Rädchen *f* versehen und mittelst eines

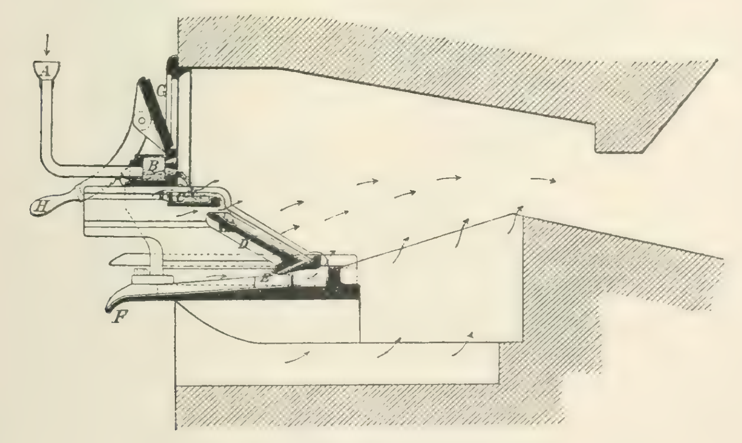


Fig. 269. Bikoff's Naphtafeuerung.

Kettchens festgehalten. Die in der Spritzöffnung spielende Nadel dient dazu, den Theerstrahl zu reguliren, ganz abzuschliessen und erforderlichen Falles die Oeffnung zu reinigen. Der Apparat wird so angebracht, dass er in den Ofen hineinragt, aber zwischen sich und der Vorderwand desselben noch einen geringen Spielraum lässt, so dass man vor der Oeffnung noch einen Schieber anbringen kann.

Endlich seien hier nach Fehrmann (Prometheus 3. 491) zwei Herdfeuerungen beschrieben, die zur Verbrennung der schweren russischen Naphtarückstände für Betriebe ohne Dampf — die also zur Zerstäubungsmethode nicht greifen können — sich in letzter Zeit bewährt haben. Bei

dem für grössere Heizungen mit einem stündlichem Verbrauch von 1 bis 4 Pud Naphta bestimmten Apparat von Bikoff, Fig. 269, wird die Naphta aus einem höher stehenden Reservoir durch Röhrenleitung bis zu dem vorn befindlichen Trichterchen *A* geleitet und der Zufluss durch einen hier angebrachten kleinen Hahn regulirt. Aus dem Trichterchen gelangt die Naphta durch ein Knierohr in einen länglichen, kastenförmigen, geschlossenen kleinen Behälter *B*, der den Zweck hat, dieselbe vorzuwärmen. Beim Austritt aus diesem Behälter beginnt die Verbrennung und setzt sich auf den Theilen *C* und *D* des Apparates fort, und zwar ist der Zufluss so regulirt, dass das ganze Brennmaterial

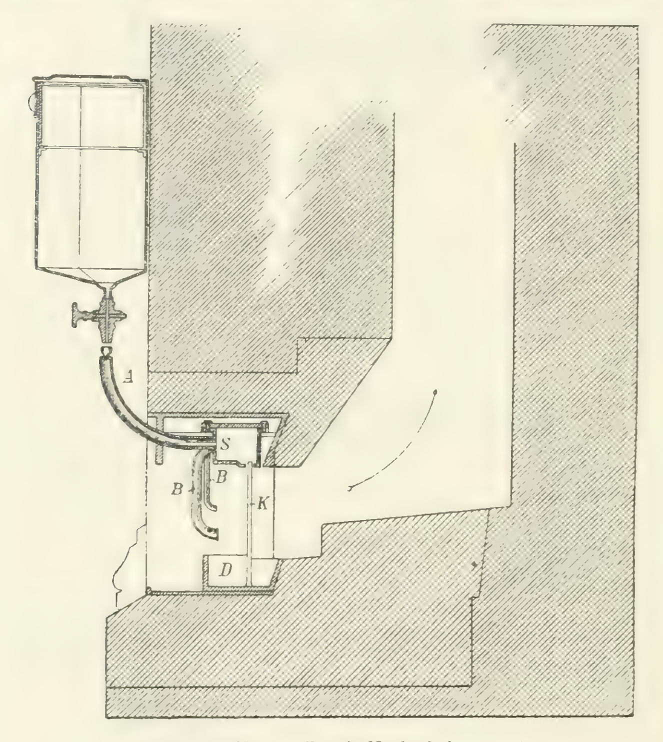


Fig. 270. Trapesnikow's Naphtaheizapparat.

verbraucht ist, bevor es den unteren Theil der Platte *D* erreicht hat; sollte das in Folge mangelhafter Regulirung nicht eintreten, so fliesst der Ueberschuss durch den auf der Figur sichtbaren Kanal auf die Sohle *E* und durch die angegossene Nase *F* derselben ab. Der ganze Apparat ist aus Gusseisen konstruirt. Der Luftzutritt erfolgt im Wesentlichsten unter der Sohlenplatte, doch auch zwischen den einzelnen Theilen des Apparats und durch die zu diesem Zwecke angeordneten runden Oeffnungen in der Platte *D*. Sollte sich noch ein weiterer Luftzutritt nothwendig machen (d. h. Russbildung eintreten), so öffnet man die über dem erwähnten Vorwärmkasten befindliche Luftklappe *G* mittelst des Handgriffs *H*.

Für ganz kleine Betriebe, sowie zur Küchen- und Zimmerheizung eignet sich der Apparat Trapesnikow (Fig. 270). Bei diesem fliesst

die Naphta aus einem Reservoir durch Regulirhahn, Trichterchen und Knierohr *A* in einen geschlossenen Behälter *S*, in dessen Boden sich kreisrunde Oeffnungen befinden, in welche die Enden der sogen. Roststäbe *K* lose hineinragen und durch welche die Naphta auf die Roststäbe gelangt, um hier zu verbrennen bevor der untere Behälter *D* erreicht ist; die kleinen Oeffnungen im Boden des Kastens *S* sind durch Lüften und Schütteln der Roststäbe vermittelst eines Hakens sehr leicht zu reinigen, wodurch man etwaiges Verstopfen derselben verhütet. Im Behälter *S* wird die Naphta vorgewärmt; an demselben sind noch die gebogenen zwei Rohre *B* angebracht; das eine dient zum Abführen der sich bildenden Naphtadämpfe, das andere ist ein Ueberlaufrohr. Das Ganze befindet sich in einem gusseisernen Rahmen, der eingemauert wird und mit einer Thüre versehen ist. Der Luftzutritt ist vorn und die Luftvertheilung zwischen den einzelnen Roststäben eine recht vollkommene, daher auch die Verbrennung rauchlos. Das Anheizen geschieht durch Einlegen eines naphtagetränkten angezündeten Lappens oder Papiers in den unteren Behälter *D* bei gleichzeitigem Zulass von Naphta. Das Reinigen der Spalten zwischen den einzelnen Roststäben ist vermittelst des bereits erwähnten Hakens sehr leicht zu bewirken; ebenso das Entfernen des sich auch hier nach längerem Gebrauche ansammelnden Rückstandes, weil sich jeder Roststab einzeln herausnehmen lässt.

Von der bei jeder Herdfeuerung in gewissem Grade auftretenden Abscheidung von Cokes im Feuerungsraum und von Russ in den abziehenden Gasen ganz frei ist die Staubfeuerung, die vollkommenste Methode der Heizung mit hochsiedenden Oelen. Bei derselben wird das Material bei seinem Eintritt in den Feuerraum nach dem Prinzip des Injektors durch einen Dampf- oder Luftstrahl zerstäubt und gelangt, so in die innigste Berührung mit der zugeführten Luft gebracht, zu einer höchst vollkommenen, fast rauchlosen Verbrennung, der die erforderliche Luft durch den Zug zugeführt wird, den der ausströmende Strahl erzeugt. Dabei dürfte die Verwendung von Dampf neben der mechanischen Wirkung des Zerstäubens insofern noch chemisch von vortheilhaftem Einfluss sein, als der bei der Flammentemperatur aus den Kohlenwasserstoffen abgeschiedene freie Kohlenstoff mit dem hocherhitzten Wasserdampf sich in Kohlenoxyd und Wasserstoff umsetzt, also unter Vermeidung von Russbildung nur leicht verbrennliche gasförmige Substanzen entstehen. Auf diese Weise werden alle Bestandtheile des Brennmaterials voll ausgenutzt und Flammen erzeugt, denen nur das allerbeste Chamottematerial zu widerstehen vermag. Freilich sind diese Vorrichtungen von dem Vorhandensein von Dampf oder Pressluft abhängig. Von den zahlreichen Konstruktionen dieser Zerstäubungsapparate, über die Lew in seinem unten angeführten Werke eine ausführliche Uebersicht bietet, seien hier hervorgehoben:

Der in Baku in den verschiedenartigsten Formen zur Anwendung kommende Rückstandsbrenner, dort Forsunka genannt, um dessen Einführung und Verbesserung die Firma O. K. Lenz in Baku sich besonders verdient gemacht hat. Den verschiedenen Arten derselben liegt allgemein das Prinzip zu Grunde, dass die Rückstände durch gespannten Wasserdampf zerstäubt und dann verbrannt werden. In einer einfachen und viel verbreiteten Gestalt zeigt Fig. 271 die

Forsunka nach Engler. Dieselbe besteht aus einem Eisenrohre D von 26 mm Weite, das an seinem vorderen Ende platt geschlagen ist, so dass nur noch ein etwa 0,5 bis 1,0 mm weiter Schlitz offen bleibt, durch welchen der durch dieses Rohr geleitete Wasserdampf ausströmen kann. Die Zuleitung der Erdölrückstände erfolgt durch Rohr N, wobei das demselben entfliessende dicke Oel sich in einen napfartigen Ansatz vertheilt, um am vordersten Ende über den Dampfschlitz herunterzufliessen, durch den ausströmenden Dampf aufs feinste zerstäubt und dann verbrannt zu werden. Je nachdem man der Röhre D eine der in

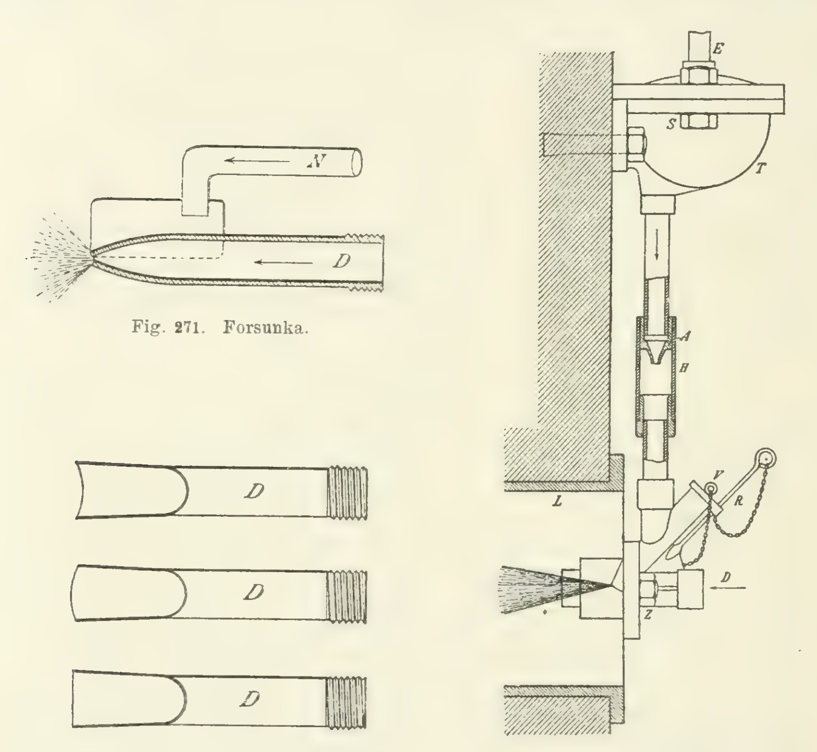


Fig. 271. Forsunka.

Fig. 272. Röhrenformen zur Forsunka.

Fig. 273. Körting's Oelzerstäuber.

Fig. 272 dargestellten Formen giebt, nimmt das entstehende Flammenbüschel eine mehr spitze, breite oder mittlere Form an. Durch Hahnen, welche sich in der Verlängerung der Röhren N und D befinden, wird der richtige Zutritt von Dampf und Rückständen geregelt.

Der Körting'sche Zerstäuber (Fig. 273), in erster Linie für Theer konstruirt, aber auch für Oelheizung verwendbar, besteht im Wesentlichen aus einem eisernen Rohre, aus dem der von oben eintretende Theer in dünner Schicht vorn ausfliesst, um hier durch einen, im entsprechenden Winkel darauf stossenden Dampfstrahl aufs feinste zertheilt und mit atmosphärischer Luft gemengt in den Verbrennungsraum geführt zu werden. Die Regulirung des Theerzuflusses geschieht durch eine Zuflussdüse A, welche je nach Bedarf mehr oder weniger weit ausgebohrt wird. Durch den Siebtopf T und das leicht heraus-

zunehmende Sieb S werden alle Unreinigkeiten des durch Rohr E zugeleiteten Brennstoffs zurückgehalten, so dass eine Verstopfung der Düse kaum vorkommen kann; um sie aber auch in solchem Falle bequem reinigen zu können, lässt sich die Hülse H einfach hinaufschieben, worauf man die Düse A mit einer Nadel von unten reinigt und eventuell behufs Reinigung des darüberliegenden Rohres ganz herausschraubt. Der eigentliche Zerstäuber Z kann während des Betriebes nach Wegnahme des Deckels V vermittelst der Nadel R augenblicklich gereinigt werden, falls dort eine Verstopfung eintreten sollte. Der Zerstäuber Z wird vermittelst einer kurzen Düse in einer Oeffnung in der Ofenmauer

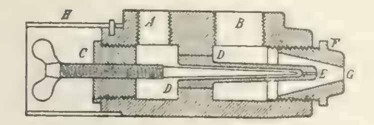


Fig. 274. Drory's Theer- u. Oelzerstäuber.

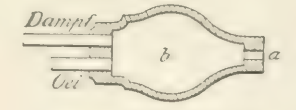


Fig. 275. Erdölbrenner.

angebracht. Der durch Rohr D zugeführte Dampf tritt aus vier je 1 mm weiten Oeffnungen und reisst den aus einer breiten Oeffnung niederfliessenden Theer mit sich fort. Der Luftzutritt in das weite Rohr L wird durch seitlich angebrachte Schieber geregelt, welche so eingestellt sind, dass gerade so viel Luft eintritt, um die Verbrennung ganz rauchfrei herzustellen.

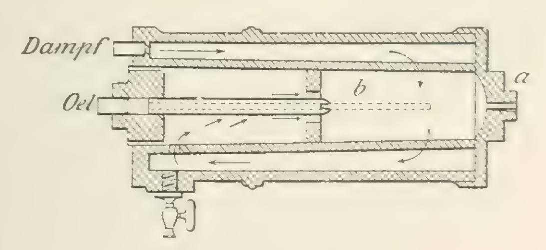


Fig. 276. Erdölbrenner.

Drory's Theer- und Oelzerstäuber (Fig. 274), der auf der Wiener Gasanstalt mit grossem Erfolge in Anwendung gebracht ist, bildet ein rundes Gehäuse aus Guss- oder Schmiedeeisen mit oberer gerader Fläche, welche die Oeffnungen A und B enthält, und trägt seitlich die Düse D. Die Brennflüssigkeit tritt durch A ein, während B zur Zuführung von vorgewärmter Pressluft oder trockenem Dampfe dient. Der Theer oder das Oel wird alsdann in die Düse gesaugt und bei seinem Austritte bei E gegen die Oeffnung G des Mundstückes F getrieben und daselbst zerstäubt. Im Innern der Düse D befindet sich eine durch die Hülse H vor Beschädigungen geschützte, verstellbare Nadel C, welche einerseits den Zweck hat, den Zufluss des Theers oder Oeles zu der Oeffnung E je nach Erforderniss zu regeln, andererseits zur Reinigung dieser Oeffnung zu dienen. Behufs Erzielung der günstigsten Verbrennung kann der Abstand zwischen der Düsenöffnung E und der Mundstücksöffnung G von Fall zu Fall entsprechend geändert

werden, zu welchem Zwecke das Mundstück F mit Gewinde versehen und dadurch verstellbar gemacht ist. Zum Verstäuben von Theer genügt $^1/_{10}$ Atm. Winddruck, bei der Arbeit mit Dampf soll der Druck 1 Atm. nicht übersteigen.

Die Fig. 275 und 276 zeigen nach G. M. Mayer (Z. Ing. **1894.** 44) in zwei verschiedenen Ausführungen die Erdölbrenner, durch die mit einer Ausnahme die sämmtlichen Dampfkessel der Chicagoer Ausstellung von 1893 geheizt waren. In Fig. 276 ist der Weg des Dampfes durch Pfeile angegeben, ebenso derjenige des Oeles. Das letztere tritt aus einer kleinen Oeffnung des Rohres aus, das sich in der Mitte des Dampfcylinders befindet, wird im Raume b zerstäubt und tritt als Gemisch durch den Deckel a aus, um vor der Oeffnung verbrannt zu werden. Bei dem anderen Brenner ist der Vorgang genau derselbe, der Unterschied ist lediglich im Wege des Dampfes zu finden. Als Brennmaterial (n. Holde, Ch. Ztg. **1894.** 707) diente ausschliesslich ein Gemisch von 60 Thle. Ohioölrückstand und 40 Thle. leichtem Paraffinöl, welches der Ausstellung in Rohrleitungen zugeführt wurde.

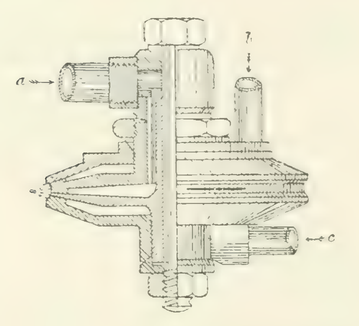




Fig. 277. Beresneff's Tellerpulverisator.

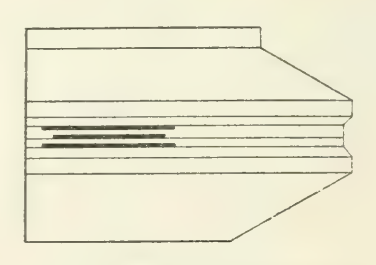


Fig. 278. Beresneff's Tellerpulverisator. Durchschnitt.

Als den vollkommensten der jetzt in Russland für Dampfkesselheizung gebräuchlichen Naphtabrenner beschreibt Fehrmann (Prometheus 3. 99) den Tellerpulverisator von Beresneff (Fig. 277 und 278). Derselbe besteht aus vier konzentrisch auf einer Achse sitzenden Tellern mit erhöhten Rändern, so dass zwischen den einzelnen Tellern Hohlräume gebildet werden. Die bei a eintretende Naphta strömt aus dem Raume zwischen den mittleren zwei Tellern durch eine in ihre Ränder nach Bedarf gefeilte Spalte in ganz dünner Schicht ($^1/_2$ bis 1 mm); ganz ebenso strömt der bei b und c in den Apparat gelangte Dampf, der sich zwischen den beiden äusseren und den inneren Tellern befindet (also unter und über der zu pulverisirenden Naphta), aus. Der aus den ca. $^1/_2$ mm weiten Spalten entströmende Dampf ist gegen die Naphtaschicht gerichtet und bewirkt nicht nur eine ganz feine Zerstäubung derselben, sondern reisst das zur Verbrennung nothwendige Luftquantum von aussen in die Naphtaflamme und wird gerade hierdurch eine innige Mischung der in der Flamme entstandenen Naphtagase mit Luft und so die vollkommenste rauchlose Verbrennung mit blendend weisser Flamme von einer 1600 bis 1700° erreichenden Temperatur erzielt.

C. Gasförmige Brennmaterialien. Die Benutzung gasförmiger Brennstoffe zum Heizen bietet gegenüber der Heizung mit festen und flüssigen Materialien manche Vortheile. Durch die hier am leichtesten erreichbare innige Mischung mit der Verbrennungsluft wird eine rasche, vollständige und vollkommene Verbrennung mit verhältnissmässig geringem Luftüberschuss, also auch Bildung geringer Menge von Verbrennungsprodukten erreicht, was die Erzeugung einer weit höheren Temperatur ermöglicht. Wenn andererseits die Verbrennungsgase auch mehr Wärme mit sich fortführen, kann man hier durch Vorwärmung der Verbrennungsluft sowohl wie des Heizstoffes einen Theil dieser Wärme wieder zurückgewinnen und so dem Heizzwecke nutzbar machen.

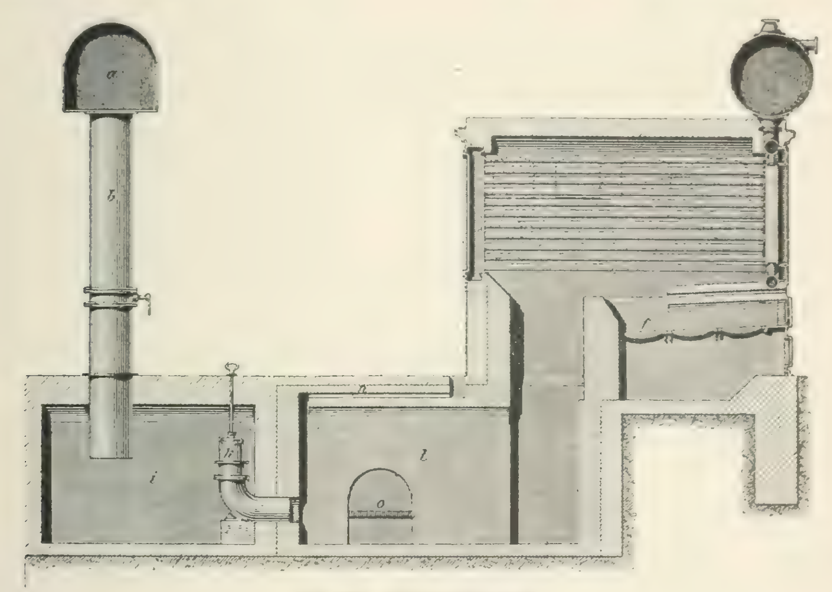


Fig. 279. Gichtgasfeuerung.

Besonders in solchen Fällen ist die Gasfeuerung angebracht, wo man sehr hohe Temperaturen zu erzeugen hat, also die Abgase den Verbrennungsraum noch sehr heiss verlassen und die Wärme derselben bei anderer Heizungsart ungenutzt entweichen würde; wenn grosse Räume gleichmässig hohe Temperatur erhalten sollen; wenn wasserhaltige und geringwerthige Brennstoffe zu verwerthen sind, was nur durch ihre Vergasung in rationeller Weise geschehen kann.

Zur Verwendung kommen einerseits Gase, die schon fertig den Heizvorrichtungen zugeführt werden, natürliche Gase, in anderen Apparaten dargestellte (Leuchtgas, Wassergas, vergl. oben) oder bei anderen Prozessen als Nebenprodukt ungenützt entweichende (Gichtgas, Cokesofengas), andererseits in den Verbrennungsräumen selbst oder in besonderen Vorrichtungen für den Konsum in denselben erzeugte (Generatorgase).

Als Beispiel der ersteren Art diene die in Fig. 279 nach Ledebur dargestellte Dampfkesselfeuerung mit Gichtgasen, wie sie auf der

Friedenshütte in Oberschlesien im Jahre 1887 erbaut ist. Hinter sämmtlichen Kesseln zieht sich in der ganzen Länge des Kesselhauses die Hauptgasleitung *a* hindurch, von welcher nach jedem einzelnen Kessel ein mit Drosselklappe versehenes Rohr *b* abgezweigt ist. Dieses Rohr hat 470 mm im Durchmesser. Da die Gichtgase, beim Verhütten einer zinkreichen Beschickung entstanden, noch Zinkstaub (ZnO) enthalten, mündet das Rohr *b* zunächst in eine geräumige Kammer *i*, in welcher ein Theil jenes Zinkstaubes sich noch ablagern kann. Von hier gelangen die Gase durch zwei mit Ventil versehene Rohre *k* in die beiden neben einander liegenden und unter einander verbundenen Verbrennungskammern *l*. In der Decke dieser Kammern befinden sich die Kanäle *n*, durch welche die Verbrennungsluft zuströmt. Die Verbrennungskammern werden so heiss und bleiben so glühend, dass sich das Gas selbst nach einstündiger Unterbrechung der Zuleitung wieder von selbst entzündet, sobald es aufs neue in die Kammern eintritt. Um die Entzündung beim Anheizen des Kessels bewirken zu können, ist die Hülfsfeuerung *o* angeordnet, auf welcher in der ersten Zeit ein kleines Feuer unterhalten wird. In der Verbrennungskammer und dem an diese sich anschliessenden Kanale findet vollständige Verbrennung statt; die Verbrennungsgase ziehen in dem Vorderkessel aufwärts und in dem Hinterkessel abwärts nach dem Fuchse. Die Rostfeuerung *f* dient zum Heizen mit Kohlen, falls in Folge von Betriebsstörungen oder sonstiger Zufälligkeiten die Benutzung der Gase zeitweilig ausgeschlossen sein sollte.

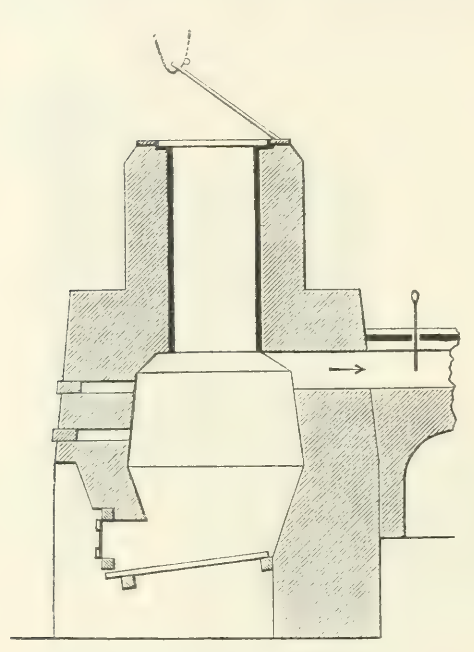


Fig. 280. Bischof's Gaserzeuger.

Bei der Generatorgasfeuerung[1]), welche feste Brennstoffe durch beschränkte Luftzufuhr in Heizgase umwandelt und in dieser Weise, wie erwähnt, auch vielfach pulverförmige und geringwerthige Materialien ausnutzt, ist besonders die Gestaltung des Gaserzeugers von Bedeutung, dessen Form sich nach der Natur des zu verarbeitenden Brennmaterials richtet. Derselbe bildet im Allgemeinen einen Schacht, in den das Brennmaterial von oben eingeführt wird, während es unten von der, entweder durch einen Rost bei Anwendung von Essenzug oder durch seitliche Oeffnungen in Form von Gebläsewind eintretenden Primärluft vergast wird; die Verbrennungsprodukte werden

[1]) Ueber Geschichte und Theorie der Generatorgasfeuerung vergl. S. 291.

seitlich abgeführt. Typisch für diese Form ist der für leichtes Brennmaterial von Bischof schon 1840 konstruirte Gaserzeuger, wie ihn Fig. 280 nach Ledebur darstellt. Nur in den Einzelheiten davon verschieden ist der für die Vergasung von Torf oder grobkörnigen Braun- und Steinkohlen bestimmte Schachtgenerator Steinmann's, während für mehr grusförmiges Brennmaterial, erdige Braunkohle, Torfgrus, Steinkohlenklein etc., dem man nur geringe Schütthöhe geben kann, Treppenrostgeneratoren geeigneter sind, wie sie Fig. 281 (nach Dürre) zeigt. Auf einer schrägen durch eine Eisenplatte ge-

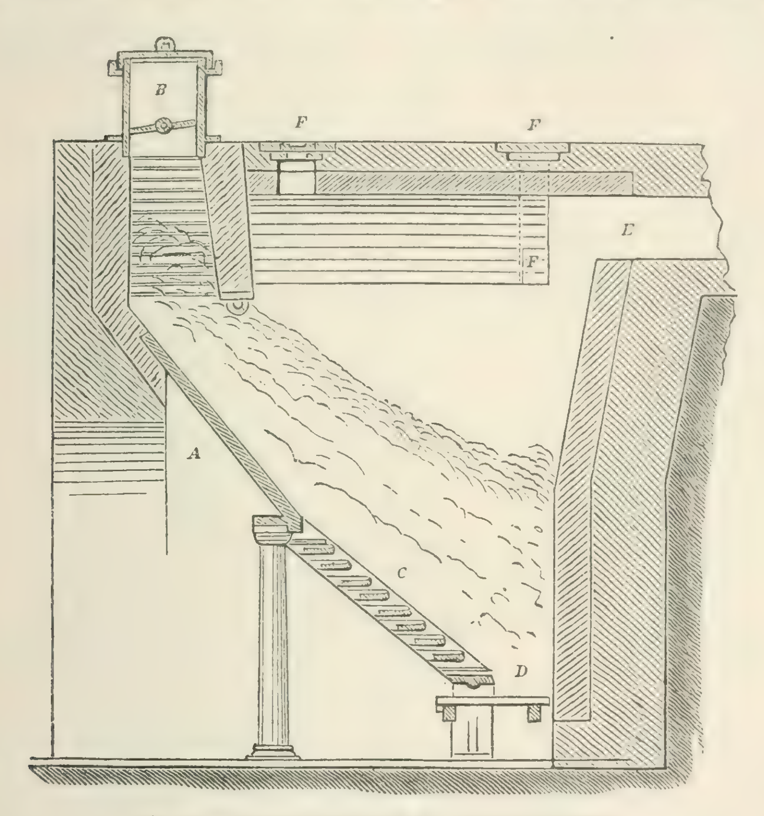


Fig. 281. Treppenrostgenerator für klare Braunkohlen.

bildeten Fläche *A* rutscht der durch den Füllcylinder *B* aufgegebene Brennstoff nach dem Treppenrost *C*, wo er langsam verbrennt. Der abschliessende Rost *D* dient zur Verbrennung der letzten Rückstände und zur Sonderung der Asche. Die Gase ziehen durch den verhältnissmässig engen Kanal *E* ab, die Oeffnungen *F F* dienen zum Schüren und zur Kontrole des Prozesses.

Für Vergasung von Steinkohle und Cokes dient Siemens' Generator, den Fig. 282 (nach Dürre) in zwei etwas verschiedenen Formen zeigt. Davon wird der rechts gezeichnete Generator mit natürlichem Luftzuge betrieben, während der linke durch den Injektionsapparat *J* gepresste Luft erhält. Auch ist dieser zur Auf-

nahme von leichten und zum Theil aus Abfall bestehenden Stoffen bestimmt, während jener Stückbrennstoffe besserer Qualität vergasen soll.

Diese Generatoren dienen gewöhnlich zum Betriebe **indirekter** Heizung, sie werden gruppenweise neben einander gestellt, auf den Durchkreuzungen ihrer Mittelwände stehen thurmartige Schornsteine, welche je vier Gasströme vereinigen und einem wagerechten Gasrohre zuführen, durch welches die gesammte Gasmenge zu der entfernten Verbrennungsstelle gelangt.

Für stark backende Steinkohlen giebt man dem Gaserzeuger zweckmässig unten einen grösseren Durchmesser als oben, um der Entstehung von Versetzungen durch die zusammenbackenden Kohlen vorzubeugen, auch ist die Anwendung von Gebläsewind zur Bewältigung

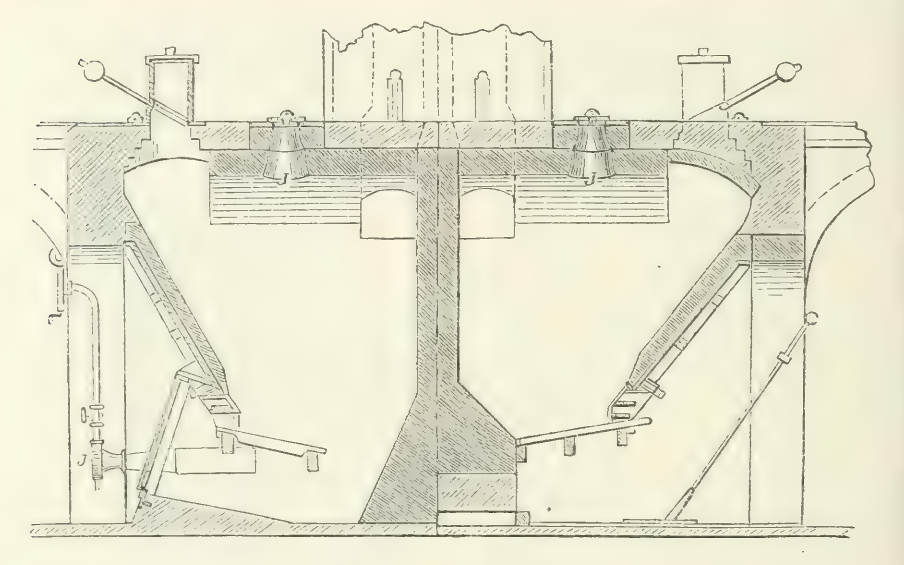


Fig. 282. Siemens' Generator.

der grösseren, dem Luftstrome entgegentretenden Widerstände erforderlich. Die Einrichtung solcher von **Sailler** auf dem Eisenwerke Witkowitz erbauten Gaserzeuger veranschaulicht Fig. 283 nach **Ledebur**. Zwei Düsen *aa*, welche in wassergekühlten Formen *b* liegen, führen den Wind zu; *cc* sind Wasserkühlungen für den Schacht. Dadurch, dass die Formen *b* etwas in den Schacht hineinragen, wird der Wind mehr in die Mitte geführt und so eine gleichmässigere Verbrennung in der ganzen Dicke der Beschickung erreicht, für welchen Zweck man bei nicht backenden Brennstoffen und natürlichem Zuge den Schacht nach unten trichterförmig zu verengen pflegt. Im unteren Theile des Schachtes entsteht so eine sehr hohe Temperatur, so dass die Asche des Brennstoffes zu einer flüssigen Schlacke schmilzt, die von Zeit zu Zeit durch die mit einem Thonpfropfen geschlossenen Schlackenöffnungen *dd* abgelassen wird.

Bei jedem Aufschütten neuen Brennstoffs entsteht eine Temperaturerniedrigung dadurch, dass die frischen Brennstoffmengen sowohl

zur eigenen Erwärmung, als auch für die Verdampfung des hygroskopischen Wassers und der übrigen flüchtigen Bestandtheile Wärme verbrauchen; dadurch wird die Entgasung der Kohle beeinträchtigt, welche zu desto reicheren Mengen brennbarer Bestandtheile führt, bei je höherer Temperatur sie erfolgt. Um das zu vermeiden, ist der Gröbe-Lürmann'sche Gaserzeuger, den Fig. 284 nach Ledebur darstellt, so eingerichtet, dass die Entgasung bei annähernd gleich hoch bleibender Temperatur verläuft und von der gleich darauf folgenden Vergasung der entstandenen Cokes örtlich getrennt ist. A ist ein aus feuerfesten Steinen mit möglichst geringer Wandstärke hergestellter, von aussen durch die Feuerzüge DD erhitzter Raum, in welchem die zu entgasenden Kohlen von rechts her in kleinen Mengen und in kurzen Pausen eingebracht werden, um durch eine mechanische Vorrichtung b langsam nach links vorgeschoben zu werden. Dabei werden die Kohlen erwärmt, zersetzt und die Cokes bleiben zurück, während die Gase zunächst nach dem oberen Theile der links davon befindlichen Kammer ihren Weg nehmen. Die bei ihrer Fortbewegung von rechts nach links im stärker erhitzten und schliesslich am Ausgange des Entgasungsraumes in voller Gluth befindlichen Kohlen wirken zersetzend auf die wässerigen und theerigen Bestandtheile der zwischen ihnen hindurchziehenden Gase, wodurch die Ausbeute an brennbaren Bestandtheilen vermehrt werden muss. Die entgasten Cokes stürzen, am Rande des Entgasungsraumes A angekommen, in den für die Vergasung bestimmten, unten durch einen Planrost abgeschlossenen Raum B. Da die Cokes bereits glühend in diesen Vergasungsraum gelangen, herrscht hier eine sehr

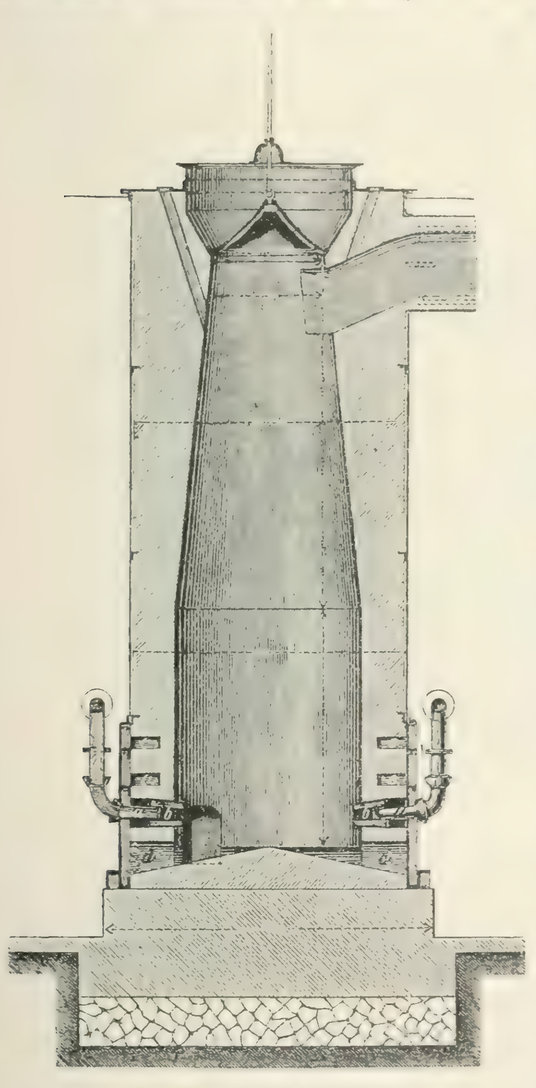


Fig. 283. Sailler's Gaserzeuger.

hohe Temperatur, welche die Entstehung eines kohlenoxydreichen Gases befördert. Beide Gasströme vereinigen sich im oberen Theile des Raumes *B* und ziehen gemeinschaftlich durch den Kanal *E* ihrem Bestimmungsorte zu. Da in jedem Falle die erfolgenden Gase sehr hoch erhitzt sind (nach F. C. G. Müller 1200 bis 1400° C. vergl. St. E. 1882. 470), ist es zur Vermeidung beträchtlicher Wärmeverluste bei diesem Gaserzeuger erforderlich, den zu heizenden Ofen in unmittelbare Verbindung mit dem Gaserzeuger zu bringen; die „Abhitze" des Ofens wird zur Heizung der Entgasungsräume *A* benutzt. *ii* sind Kanäle, durch welche die zur Verbrennung bestimmte Luft strömt, um hier vorgewärmt zu werden; *e* ist ein Kanal für denjenigen Theil der Verbrennungsgase, welcher nicht für die Heizung

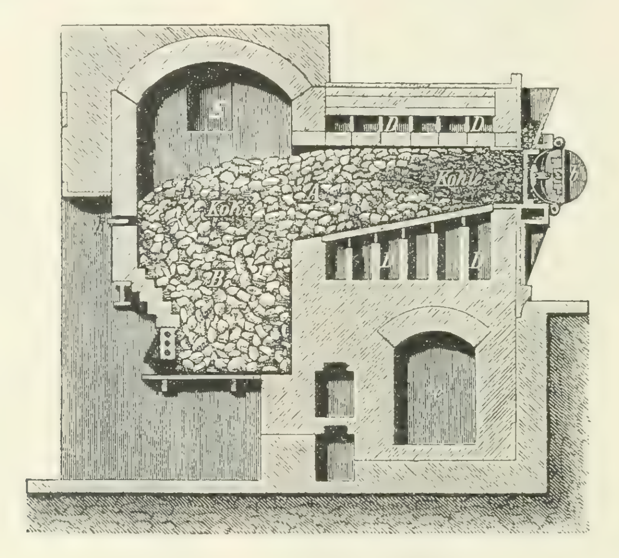


Fig. 284. Gröbe-Lürmann Gaserzeuger.

der Entgasungsräume gebraucht wird und demnach für andere Zwecke (z. B. Dampfkesselfeuerung) verfügbar bleibt. *k* ist eine Schau- und Schüröffnung. Der Vergasungsraum *B* kann mit mehreren Entgasungsräumen *A*, welche neben einander angeordnet sind, verbunden werden. Für die Verarbeitung in diesem Gaserzeuger kann feinpulverige Steinkohle benutzt werden; weil sie in dem Raume *A* ohnehin zu grossstückigen Cokes zusammenbackt, und weil sie in diesem Raume bei ihrer Vorwärtsbewegung einem starken Drucke ausgesetzt ist, sind auch Kohlen von geringer Backfähigkeit verwendbar.

Vielfach werden die Rostfeuerungen der Generatoren nass betrieben. Unter dem Roste befindet sich ein flaches Wassergefäss, dessen Inhalt durch die von der Feuerung nach unten gestrahlte Wärme, die sonst ungenutzt bleiben würde, in Dampf verwandelt wird und sich der zum Brennmateriale ziehenden Luft beimischt. Dadurch wird einerseits die Hitze des Rostes gemildert und das Zusammenschmelzen der Asche zu flüssiger Schlacke verhindert, andererseits durch den Wasserdampf ein Theil des Kohlenstoffs (in Form von Wassergas) in

Gasform übergeführt ohne Hülfe von atmosphärischer Luft und unter Ersparung der Wärmemenge, die für die Erhitzung des in derselben enthaltenen Stickstoffs erfordert würde. Eine solche Einrichtung zeigt z. B. die Generatorfeuerung bei dem Gasretortenofen Fig. 135 und 136 auf S. 247 und 248.

Die Aufgabe, bei der Verbrennung der in bisher besprochener Weise erhaltenen Gase eine möglichst hohe Temparatur zu erzeugen, der man bis dahin durch künstliche Trocknung der Brennstoffe in umfangreichen und theueren Anlagen oder durch Einführung erhitzten Gebläsewindes zur Verbrennung der Gase gerecht zu werden gesucht

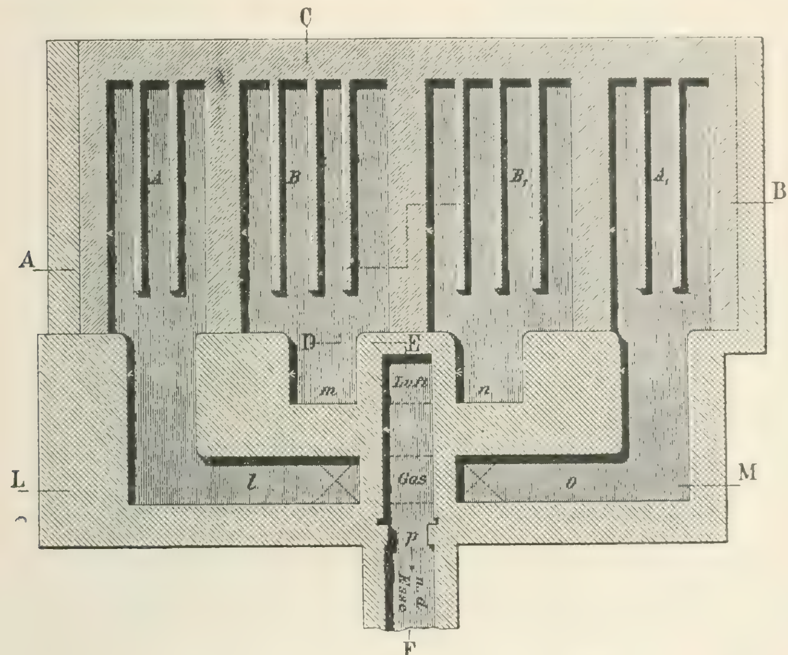


Fig. 285. Ofen mit Siemens' Gasfeuerung. Grundriss.

hatte, wurde durch die um 1860 von Wilhelm und Friedrich Siemens eingeführte Wärmeregeneration in endgiltiger Weise gelöst. Dieselben verwenden die „Abhitze", die Wärme, welche die aus dem Ofen abziehenden Heizgase nach Erfüllung ihres Heizzweckes noch enthalten, um damit sowohl das vom Generator herkommende Gas, als auch die (sekundäre) Verbrennungsluft desselben vor ihrer Vereinigung an der Verbrennungsstelle vorzuwärmen. Hiezu dienen ihnen zwei Paar Wärmespeicher (früher Regeneratoren genannt), Kammern, die aus feuerfesten Steinen gebaut und mit ebensolchen Steinen in solcher Weise ausgesetzt sind, dass eine grosse, den Gasen dargebotene Oberfläche entsteht, der Durchzug der Gase aber nicht gehemmt wird. An jedem Ende des Ofens ist ein Paar dieser Wärmespeicher angeordnet. Das eine Paar durchziehen die abgehenden noch heissen Gase des Ofens, es erwärmend, d. h. Wärme darin aufspeichernd. Nach Verlauf einer bestimmten Zeit wird durch Umsteuerung dem

Gasstrom die entgegengesetzte Richtung ertheilt. Dadurch strömt das vom Gaserzeuger kommende Gas durch den einen, die Verbrennungsluft durch den zweiten der zuvor erhitzten Wärmespeicher zum Ofen, sie nehmen dabei Wärme auf, treffen im erhitzten Zustande zusammen und vereinigen sich unter Entwickelung hoher Temperatur. Die aus dem Ofen abziehenden Gase aber heizen nunmehr die gegenüberliegenden Kammern, bis aufs neue umgesteuert wird. In Fig. 285 bis 288, welche nach Ledebur einen Ofen mit Siemensfeuerung darstellen, sind $A A_1$ $B B_1$ die Wärmespeicher, und zwar dienen die schmaleren $A A_1$ zum Erhitzen des Gases, die breiteren $B B_1$ zum Erhitzen der Luft.

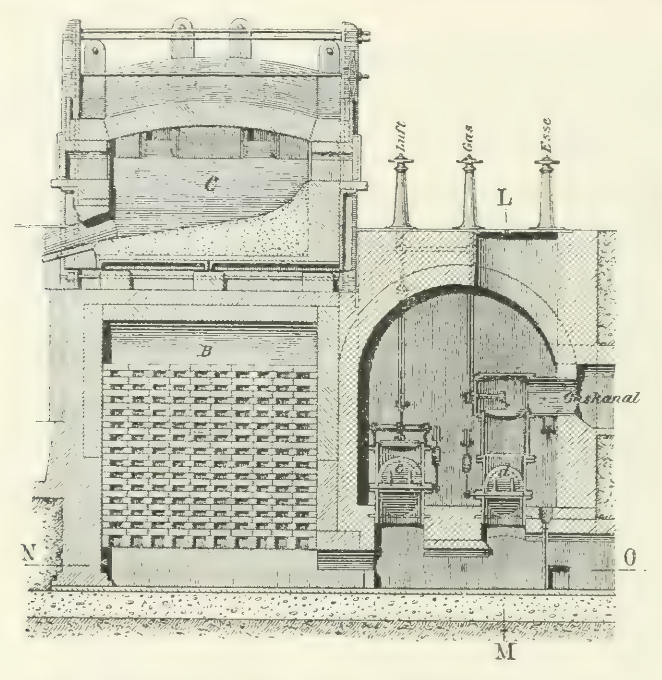


Fig. 286. Ofen mit Siemens' Gasfeuerung. Längsschnitt.

Zwei Klappen $c d$ (Fig. 286) dienen dazu, der Luft und dem Gase, deren Zulass durch Anheben der über den Klappen angebrachten Ventile ermöglicht wird, die wechselnde Richtung zu geben; c ist die Luftklappe, d die Gasklappe. Beide Klappen stehen parallel und werden durch Hebel und Zugstangen bewegt. In derjenigen Stellung der Klappen, welche durch Fig. 288 veranschaulicht ist, strömt das von oben kommende Gas nach links durch den Kanal l in den Wärmespeicher A, die Luft durch den Kanal o in den Wärmespeicher B. Oberhalb des Herdes C des Ofens findet die Vereinigung von Gas und Luft statt; die Verbrennungsgase ziehen durch A_1 und B_1 abwärts, treten durch die Kanäle n und o (Fig. 285) unter die Klappen und vereinigen sich in dem gemeinschaftlichen Essenkanale p. Soll gewechselt werden, so dreht man die Klappen vermittelst der erwähnten Hebel um 90°; Gas und Luft sind nun gezwungen, nach rechts durch die Kanäle o und n in die Wärme-

speicher A_1 und B_1 zu ziehen, während die Verbrennungsgase von links her zurückkehren und wie vorhin durch den Kanal p entweichen.

Die Vereinigung von Gas und Luft geht, wie aus Fig. 287 ersichtlich ist, bei ihrem Eintritte in den Ofen vor sich; die zur Erzielung einer grösseren gegenseitigen Berührungsfläche in mehrere parallele Arme getheilten Kanäle münden über einander, den Luftstrom über dem Gasstrom in das Ofeninnere führend. F. Siemens sagt darüber („Ueber den Verbrennungsprozess mit spezieller Berücksichtigung der praktischen Erfordernisse“): „Im Allgemeinen thut man am besten, das Gas durch einen horizontalen Schlitz, welcher an der Seite der Ofenkammer angebracht ist, eintreten zu lassen, über welchem

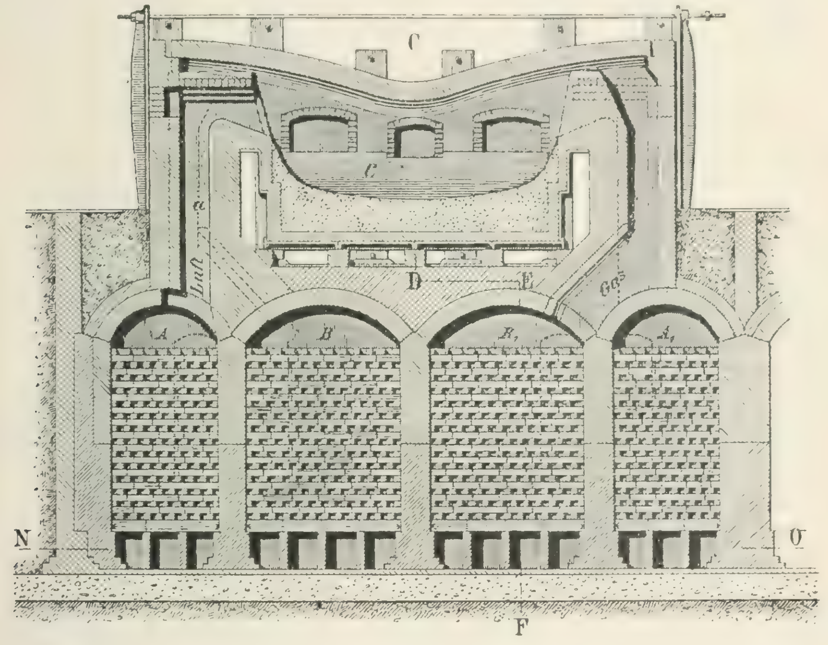


Fig. 287. Ofen mit Siemens' Gasfeuerung. Querschnitt durch die Wärmespeicher.

die Luft durch einen ähnlichen Schlitz von grösserem Querschnitt und einer den Gasschlitz auf beiden Seiten überragenden Länge ebenfalls eintritt. Da das Gas von erheblich geringerem spez. Gew. ist als die Luft und daher eine Tendenz zeigt, durch die Luft in die Höhe zu steigen, während die Luft durch das Gas herabsinkt, so wird auf solche Weise in den meisten Fällen eine genügend schnelle und vollständige Mischung möglich werden.“

Häufig machen auch die Verhältnisse eine andere Anordnung nothwendig, die Einströmungsöffnungen liegen in gleicher Höhe neben einander, einen Winkel von ca. 60° mit einander bildend, oder man lässt Gas und Luft durch eine grössere Anzahl abwechselnd neben einander liegender Oeffnungen in den Ofen treten.

Die Siemensfeuerung, welche in verhältnissmässig einfacher Weise und mit relativ geringem Aufwand an Brennmaterial die Erreichung

sehr hoher Temperaturen ermöglicht, ist andererseits in Anlage und Unterhaltung in solchem Grade kostspielig, dass sie für alle die Zwecke, wo man mit geringerer Hitze auskommt, vereinfacht worden ist. Das wird z. B. erreicht durch Anlegung nur eines Paares von Wärmespeichern zur Erhitzung der Luft, indem die Generatorgase aus dem dicht neben dem Ofen gelegenen Gaserzeuger ohne Wärmeverlust — wenn auch mit geringerer Temperatur — zur Verbrennung gelangen, wie es in den Einrichtungen von Piétzka und Pütsch der Fall ist. Oder es werden statt der Wärmespeicher andere Vorrichtungen zur Ausnutzung der Abhitze angewandt, wie es bei Ponsard's Recupe-

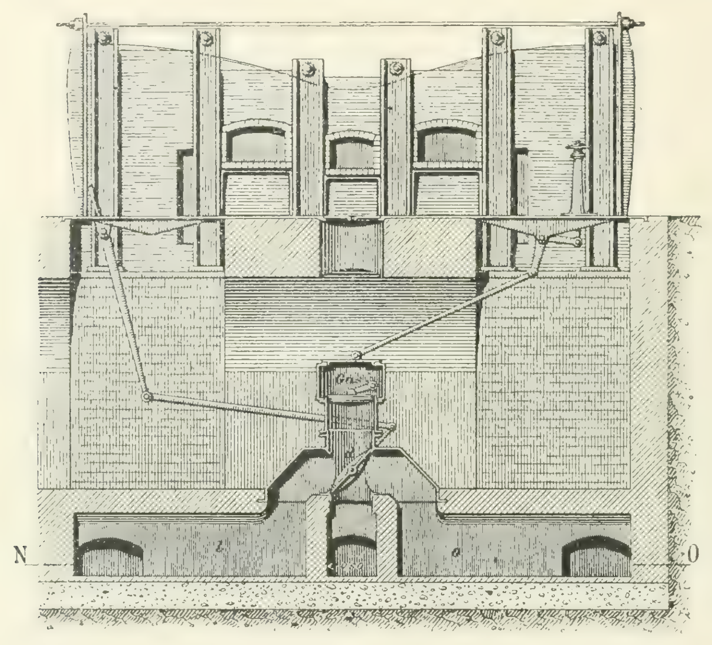


Fig. 288. Ofen mit Siemens' Gasfeuerung. Querschnitt durch die Gaskanäle.

rator der Fall ist. Ponsard verwendet bei seinem (Fig. 289 nach Ledebur dargestellten) Ofen einen Gaserzeuger A, von dem die heissen Gase direkt zum Herde B des Ofens strömen, um dort zu verbrennen; die bei h abziehenden heissen Gase gelangen nach dem Lufterhitzer (Recuperator) C, welcher ganz mit kurzen engen Thonröhren derart ausgesetzt ist, dass den dazwischen hindurch streichenden Gasen eine grosse Berührungsfläche geboten wird. Während die Verbrennungsgase im Innern dieser Röhren abwärts ziehen, wird die Aussenwandung derselben gleichzeitig von der aufwärts strömenden frischen Luft umspült; dieselbe wird hiedurch vorgewärmt, steigt durch die Kanäle d und e zum Ofen empor und gelangt hier mit den aus f austretenden Generatorgasen zur Verbrennung. Die aus dem Lufterhitzer entweichenden Gase können noch zur Heizung von Dampfkesseln dienen. Ein Vorzug dieser Einrichtung, deren Hitze für viele Verwendungen ausreicht, ist die Abwesenheit periodisch zu bedienender

Umstellungsvorrichtungen, wie sie beim Siemensofen erforderlich sind; dagegen machen die leicht undicht werdenden und zerspringenden Thonröhren vielfache kostspielige Reparaturen erforderlich.

Die im Generator von den Wänden aufgenommene Wärme dient im Gaserzeuger des Boëtius-Ofens (Fig. 290) zur Vorwärmung der Verbrennungsluft. Statt der durch besondere Vorrichtungen verschliessbaren Füllöffnungen dient hier ein Schlitz an der Rückseite des Gaserzeugers, welcher durch davor geschüttete, auf einer Eisenplatte ruhende Kohlen geschlossen gehalten wird und die ganze Breite des Gaserzeugers einnimmt, zum Nachfüllen der Kohlen. Beide Seitenwände sowie die Vorderwand sind von Kanälen zur Luftvorwärmung durchzogen; in der Decke oberhalb des Gaserzeugers vereinigen sich die Luftkanäle und durch einen breiten Schlitz strömt dann die Luft aus, um mit dem

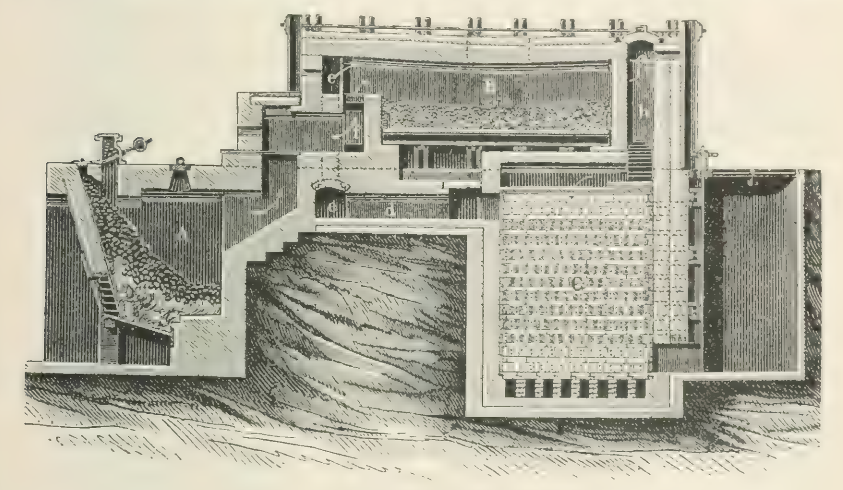


Fig. 289. Ofen mit Ponsard's Recuperator.

aufsteigenden Gase sich zu mischen. Die Boëtius-Feuerung war eine der ersten, welche, später als die Siemens-Feuerungen entstanden, ohne Anwendung von Wärmespeichern eine günstigere Ausnutzung des Brennstoffes als bei Rostfeuerung ermöglichten, zumal wenn nicht backende gasreiche Steinkohlen als Brennstoff zur Verwendung standen. Sie fand daher ziemliche Verbreitung und wurde für mannigfache Zwecke der Praxis verwendet: für Schweiss- und Glühöfen, Puddelöfen, Zinkdestilliröfen u. a. m.

In ähnlicher Weise geht im Bicheroux-Ofen die Erwärmung der Verbrennungsluft durch die von den Wänden übertragene Wärme vor sich, doch liegen die Luftkanäle hier nicht im Gaserzeuger, sondern im Ofengemäuer selbst, meistens unterhalb des Ofenherdes.

Eine Regenerirung nicht nur der Abhitze, sondern auch eines Theiles der dem Ofen entströmenden Abgase findet in dem neuesten, durch Biedermann und Harvey verbesserten Siemens-Ofen[1])

[1]) Vergl. Head und Pouff, A new form of Siemens furnace, arranged to recover waste gases as well as waste heat. A paper read at the Paris meeting of the Iron and Steel Institute. Soc. ch. J. 8. 764; St. E. **1890**. 616; Hempel, Gwbfl. Sitzungsber. **1891**. 77; Schöffel, Z. B. H. **1891**. 212, 225.

statt, wie ihn Fig. 291, 292 und 293 darstellen. Derselbe enthält nicht vier, sondern nur zwei Wechselstromluftgeneratoren, eine Vorwärmung des Heizgases findet nicht statt, dasselbe tritt vielmehr auf kürzestem Wege aus dem Generator *B* in den Schmelzraum *E*. Dem Generator *B* wird nicht Luft, sondern ein Theil der Verbrennungsgase im möglichst hoch erhitzten Zustande zugeführt. Während bei den gewöhnlichen Gaserzeugern der Kohlenstoff mit Luft zu Kohlenoxyd verbrennt nach der Gleichung $C + O = CO$, setzt sich hier der Kohlenstoff mit Kohlensäure in Kohlenoxyd um, nach der Gleichung $C + CO_2 = 2\,CO$, so dass aus 1 Gew.-Thl. Kohlenstoff, das doppelte Volumen an

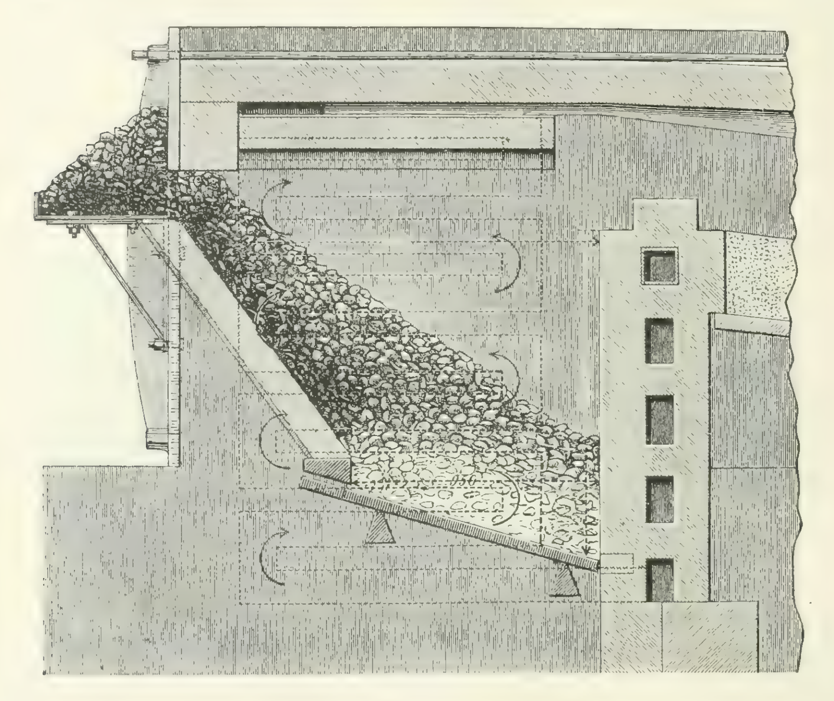


Fig. 290. Gasfeuerung des Boëtiusofens.

Kohlenoxyd entsteht, während der enthaltene Wasserdampf der Verbrennungsgase sich mit dem Kohlenstoff zu Wassergas umsetzt. Der hiefür erforderliche Wärmebedarf wird zum grossen Theile durch die von den zuströmenden heissen Gasen mitgebrachte Wärme gedeckt und hierauf beruht der eigentliche Nutzen des Verfahrens. Die sonst ungenutzt aus dem Ofen entweichende Wärme wird zur Neubildung von Gas verbraucht, bei dessen Verbrennung im Ofen sie wieder frei wird. Durch den freien Sauerstoff, welcher in den abziehenden und dem Gaserzeuger wieder zugeführten Gasen fast stets anwesend ist, wird zugleich eine beschränkte Menge Generatorgas unter Entwickelung von Wärme erzeugt und diese Wärme wird ebenfalls dazu verwandt, den besprochenen Wärmeverbrauch zu decken. So findet hier an Stelle der mechanischen Regeneration der Wärme der Verbrennungsgase eine chemische Regeneration derselben statt. In den Figuren sind AA_1

die Wechselstromluftregeneratoren, über denen der Generator B angeordnet ist; FF_1 sind die Füllkästen für die Steinkohlen, NN_1 die Roste. Der Ofenraum E liegt ganz nahe dem Generator auf dem Fundamente. CC_1 sind die Kanäle, die dem Ofenraume Brenngase zuführen; letztere können durch die darin befindlichen Ventile DD_1 geregelt werden, die in der Weise auf einem Hebel befestigt sind, dass das eine beim Oeffnen des anderen geschlossen und das Gas so durch eine der Eintrittsöffnungen GG_1 dem Ofenraume E zugeführt wird. HH_1 sind die Eintrittsöffnungen für die Verbrennungsluft, die durch die Kanäle KK_1 mit den Regeneratoren AA_1 in Verbindung stehen. II_1 sind in die Oeffnungen LL_1 eingebaute Dampfstrahlgebläse, welche einen Theil der Abgase aus dem Ofen unter die Roste bringen; J ist

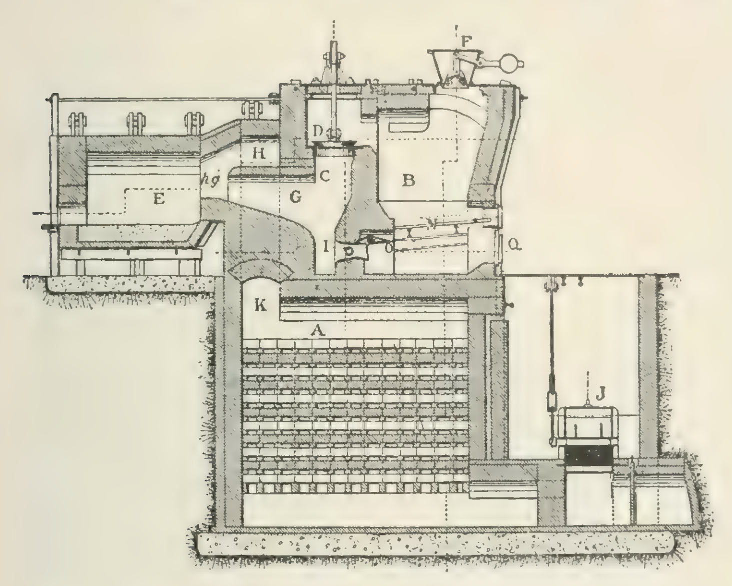
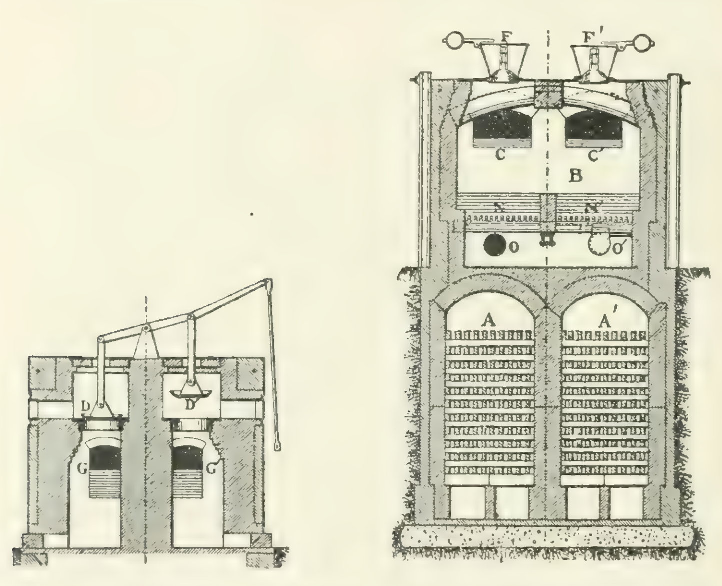


Fig. 291. Siemensofen mit Regeneration der Verbrennungsgase. Längsschnitt.

ein Wechselventil zur Umsteuerung der Luft durch einen der Regeneratoren zum Ofenraum, wie auch der Abgase durch den anderen Regenerator zum Schornstein. OO_1 sind Drehklappen, welche abwechselnd den Durchgang der Verbrennungsprodukte vom Ofenraum zum Generator verhindern und vermitteln; dieselben wirken selbstthätig durch Verbindung mit dem vorher erwähnten Hebel so, dass durch dieselbe Bewegung, durch welche D geschlossen wird, O sich öffnet; der gleiche Vorgang findet statt mit D_1 und O_1. Q und Q_1 sind Oeffnungen zum Reinigen der Roste. Beim Betriebe des Ofens geht Gas vom Generator B durch den Kanal C_1, das Ventil D_1 und die Oeffnung G_1 in den Verbrennungsraum $h_1 g_1$; die Verbrennungsluft geht durch den Regenerator A_1, den Kanal K_1 und die Oeffnung H_1 in den eben erwähnten Verbrennungsraum, wo sie das vom Generator kommende Gas trifft und die Verbrennung erfolgt. Die Hufeisenflamme durchzieht den Ofenraum E und die Abgase entweichen zum Theil durch den anderen Verbrennungsraum gh und gehen weiter, nachdem

sie H und K passirt, durch den Regenerator A und das Ventil J zum Schornstein, zum Theil abwärts durch die Oeffnung G, wobei sie das Dampfstrahlgebläse I absaugt und weiter durch L unter die Roste des Generators B, wo sie wieder in brennbare Gase rückverwandelt werden. In gewissen Zwischenräumen wird die Flammenrichtung im Ofenraum durch Umstellung der Ventile $D D_1$ und durch das Wechselventil J in der bei regenerativen Gasöfen gewöhnlichen Weise umgekehrt. Ein Hülfsdampfgebläse ist ausserdem unter den Rosten angeordnet, um bei Aufnahme des Ofenbetriebes dem Generator die nöthige Luft zuzuführen.

Dieser Ofen, bei dem nach obigem also die Vergasung der Kohlen im Generator unter Ausschluss von „Primärluft" durch die Kohlensäure



Siemensofen mit Regeneration der Verbrennungsgase.
Fig. 292. Querschnitt durch die Gaskanäle.
Fig. 293. Querschnitt durch die Wärmespeicher.

der Abgase, den Wasserdampf des Strahlgebläses und den in den Abgasen noch enthaltenen überschüssigen Sauerstoff der „Sekundärluft" vor sich geht, wird besonders in England zum Wärmen und Schweissen von Eisen benutzt und soll bei gleicher Wärmeleistung nur ca. die Hälfte an Brennmaterial verbrauchen, wie ein gewöhnlicher Siemensofen.

II. Der Ofen, der Raum innerhalb dessen die Einwirkung der erzeugten Hitze auf das derselben zu unterwerfende Material sich vollzieht, kann seiner Form nach sein:

A. Ein Schachtofen. Derselbe ist zugleich Verbrennungsraum und enthält in abwechselnden Schichten das zu erhitzende Material und den Brennstoff. Da diese Oefen mit Unterwind betrieben werden, fällt auch der Schornstein als Zugerreger fort. Hieher gehören besonders die verschiedenen Hochöfen.

B. Ein Flamm- oder Reverberirofen. Die vom Feuerungsraume über die Feuerbrücke eintretende Flamme streicht unter der Ofendecke hin, erhitzt das auf der flachen Ofensohle, dem Herde, ausgebreitete Gut und zieht dann durch den Fuchs zum Schornstein ab.

C. Ein Backofen. Ein Theil des eingebrachten Materials liefert durch seine Verbrennung die für die Erhitzung des Restes erforderliche Wärme, in Folge dessen fällt eine besondere Feuerung weg. Solche Oefen sind besonders die Cokesöfen.

D. Ein Gefässofen. In dem mit Feuerungsanlage und Schornstein in Verbindung stehenden Ofen ist das der Erhitzung zu unterwerfende Material von besonderen Wänden umgeben, welche es von der Feuerluft selbst abschliessen und die Uebertragung der Wärme vermitteln. Hierhin gehören die Dampfkessel und die verschiedenen Retorten-, Tiegel-, Muffelöfen etc.

Die Form vieler mit Gasfeuerung versehener Oefen, besonders der Flammöfen hat durch die Einführung des von F. Siemens sogen. Prinzips der freien Flammenentfaltung in die Feuerungstechnik wesentliche Modifikationen erlitten. Derselbe baut, gestützt auf die Erfahrung, dass dadurch die Heizwirkung eine viel günstigere wird, die Heizräume seiner mit Gasfeuerung betriebenen Oefen viel höher und geräumiger, als man bisher gewohnt war, um der Flamme die Möglichkeit zu einer, durch Berührung mit der festen Ofenwandung nicht gestörten, vollen Entwickelung zu gewähren. Nach ihm besteht „die Eigenthümlichkeit des mit strahlender Wärme betriebenen Ofens darin, dass die lebendige, sichtbare aktive Flamme die Wände des Ofens, das eingebrachte Material, bezw. die Häfen, Töpfe oder Muffeln in der Ofenkammer fast gar nicht berührt. Erst die vollständig ausgebrannte, unsichtbare, neutrale Flamme darf die inneren Flächen der Ofenkammer und die darin befindlichen Gegenstände berühren und nur in diesem Zustand durch die Füchse in die Regeneratoren abziehen. In der Ofenkammer selbst kann die Flamme daher nur durch Strahlung wirken, während im Ziegelwerk der Regeneratoren der Rest der Wärme nur durch Berührung mit den klaren Verbrennungsprodukten zur Wiedergabe aufgespeichert wird.

Die Vortheile einer solchen Anordnung sind folgende:

1. Die nachtheilige zerstörende Wirkung der aktiven Flamme wird vollständig beseitigt und daher eine wesentlich längere Dauer des Ofens, der Häfen oder Muffeln und eine beträchtlich bessere Qualität des verarbeiteten Materials erreicht.

2. Die Verbrennung ist die in der Praxis erreichbar vollkommenste, so dass eine erhebliche Brennmaterialersparniss erzielt und kein Rauch erzeugt wird.

3. Die Oefen lassen sich bedeutend leistungsfähiger einrichten, erfordern geringere Aufmerksamkeit in ihrer Behandlung und sind daher vorzugsweise für den Grossbetrieb zu empfehlen."

Nach Siemens liegt „die Ursache dieser ausserordentlichen Vortheile darin, dass die Flamme zu ihrer vollständigen Entwickelung eines freien Raumes bedarf, der in den alten Ofenkonstruktionen nicht vorhanden war, und ferner darin, dass die zerstörende Wirkung der lebendigen, in chemischer Aktion begriffenen Flamme nicht mehr eintreten kann. Dabei ist ausserdem die grosse Wärmeausstrahlungsfähigkeit

der lebendigen Flamme in Betracht zu ziehen. Die neutralen Verbrennungsprodukte enthalten zwar noch viel Wärme, strahlen aber verhältnissmässig nur wenig Wärme aus; dieselbe kann also nur durch unmittelbare Berührung übertragen werden".

Zur physikalischen Begründung dieser Verhältnisse sagt derselbe: „Die lebendige Flamme besteht aus einem Gemisch von Gasarten, welche in einem chemischen Prozesse begriffen sind. Die einzelnen Atome und Moleküle bewegen sich dabei blitzartig gegen einander und gerade in der Möglichkeit dieser freien Bewegung beruht die Bedingung der erfolgreichen Fortführung der chemischen Aktion, welche wir Verbrennung nennen; dieselbe wäre ohne die freie Bewegung der Atome gar nicht möglich. Vollkommene Verbrennung kann nur im freien Raume stattfinden. Bringt man nun in dieses Gasgemisch feste Körper, so kann unmittelbar an den Flächen derselben eine Bewegung der Gasmoleküle und Sauerstoffatome und darum auch vollkommene Verbrennung nicht eintreten. Die in Bewegung begriffenen Gasmoleküle schlagen gegen die festen Oberflächen an und wirken dadurch einerseits zerstörend auf dieselben ein, während andrerseits durch ihre gehemmte unvollkommene Verbrennung Rauch entsteht, welcher verhindert, dass die strahlende Wärme der übrigen Flamme auf diese Flächen wirken kann."

Von anderen Seiten werden die anerkannt günstigen Wirkungen des erweiterten Heizraumes auf die dadurch ermöglichte grössere Vollständigkeit der Verbrennung und hiemit verbundene ausgiebige Wärmeentwickelung zurückgeführt.

III. Der Schornstein oder Kamin hat überall da durch Erregung natürlichen Zuges für die Zufuhr der Verbrennungsluft und richtige Leitung der Feuergase durch den Ofen zu sorgen, wo nicht durch Anordnung von Gebläsen eine künstliche Winderzeugung geschaffen ist. Für die dem Schornstein zu gebenden Dimensionen ist der Effekt, den er hervorbringen, die Luftmenge, die er in der Zeiteinheit dem Brennmaterial zuführen soll, maassgebend. Für diese kommt in Betracht der Zweck der Feuerung, die Natur des Brennmaterials und die zu verbrennende Menge desselben. Ferner ist von Einfluss auf die Wirksamkeit des Kamins und durch die Konstruktion der Feuerungsanlage gegeben: die Länge des von den Gasen zu durchlaufenden Weges von der Stelle, wo die Luft angesaugt wird, bis zur Einmündung in den Kamin, die verschiedenen Querschnitte, die sie zu durchströmen hat, also die freie Rostfläche und die Querschnitte des Ofenraumes sowie der Rauchzüge, endlich in möglichster Annäherung die zu überwindenden Widerstände, sowie die Temperatur der Gase an den wichtigsten Stellen ihrer Bahn. Daraus ergiebt sich der Querschnitt des Schornsteins an seiner Basis und seine Höhe. Beide sind von Einfluss auf die Wirksamkeit; die Höhe bedingt die Geschwindigkeit, mit welcher der Gasstrom durch den unteren Querschnitt des Kamins geht, die Grösse der angesaugten Luftmenge hängt von der Grösse der Oeffnung des Kamins ab.

Als eine besondere Heizungsart ist hier noch die Zimmerheizung zu besprechen, welche insofern von den bisher behandelten Heizungsmethoden abweicht, als bei ihr gerade die Verwendung der

von den Ofenwandungen nach aussen abgegebenen Wärme, die bei jenen als verloren galt, Ziel und Zweck der Heizung bildet.

Dieselbe kann als Lokalheizung auftreten, wo jeder zu erwärmende Raum seine eigene Feuerstelle hat, oder als Centralheizung, bei welcher die an einem — meist im Souterrain des Gebäudes gelegenen — Orte erzeugte Wärme durch besondere Leitungen nach den einzelnen Verbrauchspunkten hin übertragen wird.

Die Lokalheizung bedient sich entweder der Kamine oder der Oefen.

Kamine sind offene, in einer Wandnische angebrachte Feuerstätten; das Brennmaterial wird auf einem Roste verbrannt, die Verbrennungsprodukte ziehen durch den anschliessenden Schornstein ab.

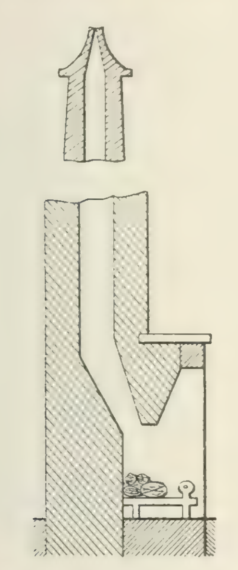


Fig. 294. Einfacher Kamin.

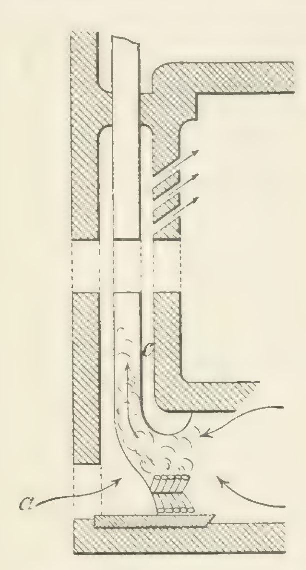


Fig. 295. Douglas Galton's Kamin.

Diese einfachste Form zeigt Fig. 294 im Durchschnitte. Hier wird zur Heizung fast nur die strahlende Wärme benutzt, welche zunächst allein auf die der Wärmequelle zugekehrte Seite des menschlichen Körpers, der Zimmerwände und Möbel wirkt; die Erwärmung der Zimmerluft vollzieht sich erst als sekundärer Prozess. Daneben geht eine ausgiebige Ventilation des Raumes her als Folge der stark saugenden Wirkung des Schornsteins und des dadurch veranlassten Nachdringens von frischer Aussenluft durch die Poren der Wände und die Ritzen in Thüren und Fenstern.

Die grosse Beliebtheit, deren sich die Kaminheizung in England, Italien und Frankreich erfreut, dürfte hauptsächlich auf den angenehmen Eindruck zurückzuführen sein, den der Anblick der offenen Flamme hervorruft. Dabei ist der ökonomische Werth ein recht geringer; nach Péclet kommen nur 25% der erzeugten strahlenden Wärme der Temperaturerhöhung im Zimmer zu Gute. Da von der entstehenden Gesammtwärme durch Strahlung fortgepflanzt werden

bei Holz . . .	25 %
„ Steinkohle .	50
„ Cokes . . .	55

erhält man als den zur Zimmerheizung beitragenden Theil derselben nur 6,25, 12,5 und 13,75 %. Doch kann man durch eine Reihe von Verbesserungen, die hauptsächlich in der Vermehrung der Strahlung des Feuers gegen das Zimmer und der Beschränkung des nach dem Schornstein gehenden Luftstromes auf das zur Verbrennung erforderliche Maass den Quotienten des Nutzeffekts bis auf 35 % der erzeugten strahlenden Wärme erhöhen.

Eine weitere Vergrösserung der Heizkraft entsteht durch Heranziehung auch der leitenden Wärme für die Heizung, wie es zuerst bei dem in England sehr verbreiteten Kamin Douglas Galton's (Fig. 295) geschehen ist. Hier tritt durch eine Oeffnung in der Mauer bei a Aussenluft ein, erwärmt sich durch die Berührung mit den die Feuerstelle umgebenden Wänden und dem Rauchrohre C und strömt dann durch eine Anzahl Oeffnungen, die nahe der Decke angebracht und gegen dieselbe geneigt sind, ins Zimmer. Indem sich so die erwärmte Luft längs der Decke verbreitet, dann dem Zuge des Kamins folgend langsam herabsteigt und die unter ihr befindliche verdorbene Luft verdrängt wird zugleich eine kräftige Ventilation bewirkt.

Vielfach lässt man auch — weniger vortheilhaft — die Zimmerluft cirkuliren und durch Leitung die Wärme verbreiten.

Der Ofen bildet einen von gemauerter oder metallener Umhüllung eingeschlossenen Feuerraum, von dem aus die Verbrennungsprodukte in mehrfachen Windungen innerhalb der Umhüllung auf- und abgeführt werden, um dann durch ein Blechrohr zum Schornstein oder direkt in die Atmosphäre zu entweichen.

Bei der Konstruktion eines Ofens sind folgende Bedingungen zu beachten:

1. derselbe soll eine vollkommene Verbrennung des Brennmaterials zulassen;
2. die Luftzuführung zum Feuerungsraum soll regulirbar sein;
3. er soll die grösstmögliche Wärmemenge, die durch die Verbrennung entwickelt wird, aufnehmen. Die Heizgase sollen nur mit niedriger Temperatur, höchstens 100° C., in den Kamin gehen;
4. beim Anheizen darf der Rauch nicht zurückschlagen, d. h. selbst beim Anheizen soll eine starke Luftbewegung nach dem Kamin gehen;
5. der Ofen muss sich bequem reinigen lassen, ohne dass Russ und Staub in das Zimmer tritt. Bei Steinkohlenfeuerung soll sich der Rost während des Brandes von Schlacken reinigen lassen;
6. er muss die Zimmertemperatur möglichst lange auf gleicher Höhe halten und nicht durch Wärmestrahlung belästigen;
7. er soll mit der Heizung eine Lüftung verbinden, und
8. ein hübsches Aussehen haben.

Die Oefen sind entweder eiserne oder aus Thonziegeln aufgemauerte Kachelöfen. Die ersteren geben in Folge der guten Wärmeleitungsfähigkeit ihrer metallenen Wände die Wärme sofort an

die umgebende Luft ab, heizen dieselbe also rasch nach der Entzündung des Brennmaterials, erkalten aber auch ebenso rasch nach dem Erlöschen des Feuers. Dagegen die gemauerten Oefen andererseits beginnen langsam mit der Wärmeabgabe und setzen dieselbe in Folge der viel höheren spezifischen Wärme des Thons auch noch längere Zeit, nachdem die Verbrennung in ihrem Innern beendigt ist, fort. Daher erfordern beide Klassen von Oefen auch verschiedene Behandlung. Bei Thonöfen hat man zur Erwärmung der Ziegelmassen gleich Anfangs ein lebhaftes Feuer zu machen und nach Verbrauch des Brennmaterials durch Schluss der Luftwege die langsame Abgabe der von den Ofenwandungen aufgenommenen Wärmemenge an die Zimmerluft zu erleichtern, weshalb sie besonders für dauernd zu erwärmende

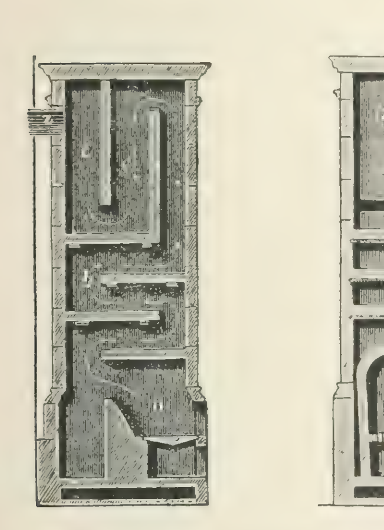




Fig. 296 u. 297. Berliner Fayenceofen.

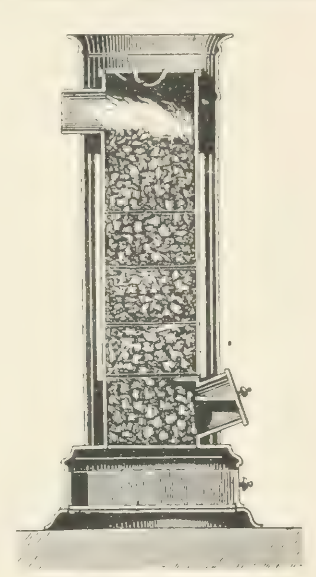


Fig. 298. Meidinger's Füllofen.

Räume sich eignen. In den eisernen Oefen dagegen hat man die Verbrennung so lange zu unterhalten, als Wärme abgegeben werden soll, und darf sie nur in mässigen Grenzen sich vollziehen lassen, damit die metallenen Ofenwände nicht glühend werden, wodurch sie leiden, auch den kohlenoxydhaltigen Feuergasen den Durchtritt gestatten oder durch Verbrennung des in der Zimmerluft vorhandenen organischen Staubes die Luft verschlechtern.

Den „schwedischen“ oder „russischen“ Kachelofen in der viel verbreiteten Form des „Berliner Fayenceofens“ zeigen Fig. 296 und 297. Von dem aus Chamottesteinen hergestellten, überwölbten und mit einfachem Rost versehenen Feuerraume a steigen die Flammengase zwischen eingebauten Zungen erst durch wagrechte Züge bb, dann durch senkrechte cc auf, geben dabei ihre Wärme an die Thonkacheln der Seitenwände ab und entweichen durch z zum Schornstein.

Der einfachste Typus des eisernen Ofens ist der gewöhnliche Kanonenofen, ein gusseiserner, unten engerer, oben weiterer Cylin-

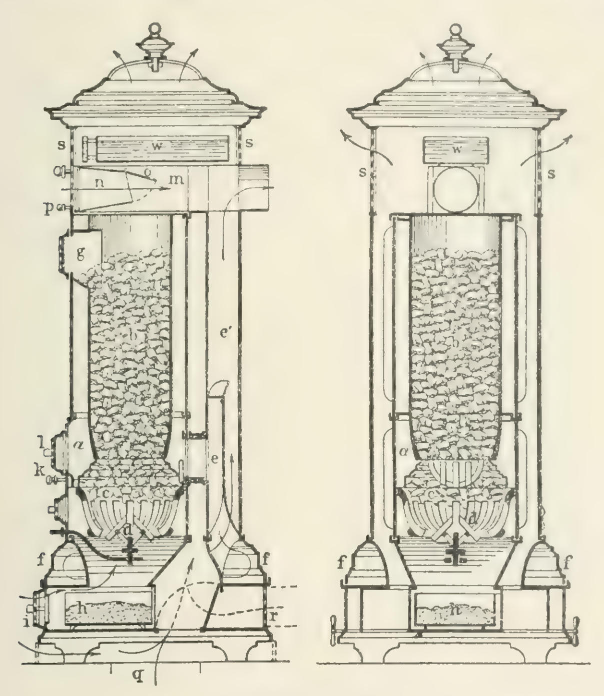
der, im unteren Theile den Heizraum mit Rost und Aschenfall enthaltend, oben das seitlich abzweigende Rauchrohr tragend, welches gewöhnlich zu besserer Ausnutzung der Verbrennungswärme in mehreren Zweigen auf- und abwärts geführt ist, ehe es in den Schornstein einmündet.

Den dieser Form anhaftenden Uebelstand, dass bei dem kleinen Heizraume häufige Bedienung durch Aufschütten neuer Brennmaterialmengen erforderlich ist, vermeidet der Füllofen, der grössere Mengen auf ein Mal aufzugeben und die Geschwindigkeit der Verbrennung zu reguliren gestattet. Ein sehr verbreiteter Ofen dieser Art ist der ursprünglich für die Koldewey'sche Nordpolexpedition von 1869/70 konstruirte Meidinger'sche (Bad. Gewb.-Ztg. 1871. J. Gasbel **1871.** 389, 437), Fig. 298, dessen Haupttheile ein gusseiserner Füllcylinder mit Sockel und doppeltem Blechmantel bilden. Der Füllcylinder ist aus mehreren Theilen zusammengesetzt, einem unteren Ring mit schräg ansteigendem Halse und hermetisch aufgeschliffener Thüre, ein bis vier Mittelringen und dem oberen Ringe mit Rauchrohransatz und Deckel. Ein Rost ist nicht vorhanden. Die Thüre des unteren Ringes lässt sich behufs der Aschenentleerung nach oben umschlagen und zur Regulirung des Zuges seitwärts verschieben, wodurch sich verschieden grosse Luftspalten bilden. Man hat hierdurch das Feuer so in der Gewalt, dass man die ganze Füllung in 3 oder 24 Stunden niederbrennen kann (z. B. in der Nacht nicht mehr als 1,5 kg Cokes verbraucht) und das Feuer bei gänzlich geschlossener Thüre erlischt. Der obere Rand des Halsringes ist mit einer sichelförmigen Platte theilweise geschlossen, damit die durch den Hals einströmende Luft genöthigt ist, in die Mitte des Brennstoffs einzudringen und letzterer im Halse nicht vorfallen kann. Die Mittelringe sind der grösseren Heizfläche und Haltbarkeit wegen mit Rippen versehen. Der innere Mantel, mit Wasserglas angestrichen, schützt den äusseren Mantel vor der direkten strahlenden Wärme des Cylinders. Sockel und Manteldeckel sind durchbrochen, so dass die Luft am Boden ein- und, nachdem sie sich zwischen Mantel und Cylinder erhitzt hat, durch den Deckel ausströmt. Der Cylinder wird mit Anwendung eines Trichters, damit nichts daneben fällt und sich zwischen Cylinder und Mantel festklemmt, mit nussgrossen Stücken von Steinkohlen oder Cokes beschickt, etwas klein gespaltenes Holz aufgelegt und entzündet, dann noch eine Handvoll Kohlen oder Cokes darüber gedeckt und der Deckel geschlossen. Nach ein bis zwei Stunden ist die Entzündung unten angelangt und die Verbrennung findet jetzt nur von unten statt, der obere Brennstoff sinkt langsam nach.

In den amerikanischen Füllöfen, deren erster Vertreter Perry's Crown-jewel war, wird eine grosse Menge Brennstoff in einen lothrechten Schacht gefüllt; aus diesem gelangen die Stücke in den korbförmig gestalteten Feuerraum und verbrennen darin, während immer neue Mengen aus dem Füllraume nachrücken. Diese Oefen eignen sich nur für Anthracit, magere Nusskohlen oder schlackenarme Cokes, und erfreuen sich besonders auch wegen der durch eingesetzte Glimmerplatten ermöglichten Sichtbarkeit des Feuers einer grossen Beliebtheit.

Nach dem gleichen Prinzip ist der Lönholdt'sche Ofen (D. R P. 34896; D. **261.** 112) konstruirt, bei welchem auch die Erwärmung

der Zimmerluft durch Cirkulation stärker betont ist und die Verbrennungsluft, sowie das Brennmaterial vorgewärmt und letzteres entgast wird, ehe es zur Verbrennung gelangt. Derselbe (Fig. 299 und 300) besteht aus dem inneren Heizcylinder *a* mit Füllschacht *b*, Korb- und Schüttelrost *cd*, Feuerzügen *ee'* und aus dem Sockel *f*, um welchen ein Mantel excentrisch so versetzt ist, dass der Ofen eine regelmässige kreisförmige Grundform erhält. Der Feuercylinder ist zur Vergrösserung der Heizfläche und der Heizwirkung mit Rippen versehen. Das Brennmaterial wird bei *g* in den Füllschacht eingeführt und hier so stark erhitzt, dass sich brennbare Dämpfe und

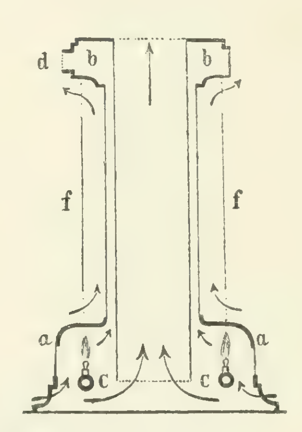


Lönholdt'scher Ofen.
Fig. 299. Längsschnitt. Fig. 300. Querschnitt.

Gase entwickeln, die mit dem, den Füllschacht nach unten abschliessenden glühenden Brennstoffe in innige Berührung kommen und vollständig verbrennen. Der Rostkorb *c* ist möglichst nahe dem Boden, der Aschenfall *h* unter dem Cirkulationssockel angebracht, um ein zu starkes Herabziehen der Feuergase zu vermeiden und den Sockel zum Zwecke einer kräftigen Fussbodenheizung möglichst stark zu erwärmen. Die Verbrennungsluft strömt durch die in der Aschenfallthüre befindlichen, mit regulirbarem Verschluss versehenen Oeffnungen *i* unter dem heissen Sockel entlang zum Roste und gelangt so vorgewärmt zum Brennmaterial. Zur Erzielung vollkommener Verbrennung wird ferner durch die regulirbare und verschliessbare Oeffnung *k* direkt unter der Feuerthür *l* Luft in horizontaler Richtung in die Feuergluth eingeführt. Zum Luftabzug aus dem Zimmer, sowie zur Regulirung der Ver-

brennungsintensität liegt über dem Heizcylinder a ein Kanal m, der vorn in das Zimmer, hinten in den Schornstein mündet und theils von der Decke des Feuercylinders, theils von den durch den Kanal strömenden Feuergasen stark erhitzt wird. Die Zimmerluft zieht durch eine im vorderen Theil dieses Kanals eingesetzte Düse n in den Kanal und durch diesen in den Schornstein ab. Auf der Innenseite der Düse ist eine Glimmerscheibe o so befestigt, dass sie je nach der Zugkraft des Schornsteins sich hebt und senkt und mithin den Luftabzug aus dem Zimmer automatisch regulirt. Ausserdem kann der Kanal durch den Schieber p geschlossen werden. Die Oefen sind mit Ventilations- und Zimmersockel zum Einführen reiner Aussenluft durch Kanäle unter





Karlsruher Schulofen.


Fig. 301. Ansicht. Fig. 302. Durchschnitt.

dem Fussboden q oder in der Korridorwand r, sowie zur Cirkulation der Zimmerluft versehen. Dicht am Fussboden tritt die Luft in den geheizten Sockel des Ofens ein und verlässt denselben, zwischen Heizcylinder und Mantel emporsteigend, durch die im oberen Theile des Mantels vorhandenen Durchbrechungen s, nachdem sie noch aus einem Wasserverdunstungsgefäss W mit Feuchtigkeit versehen ist. Die Bedienung des Ofens beschränkt sich auf das Nachfüllen von Kohlen in den Füllschacht, auf das Entleeren des Aschenkastens nach je 24 Stunden und auf die Regulirung des Verbrennungsprozesses durch Oeffnen und Schliessen des in der Aschenfallthür befindlichen Verschlusses.

Ein Beispiel der Verwendung von Leuchtgas zur Zimmerheizung bietet der Karlsruher Schulofen (J. Gasbel **1890**. 2; **1894**. 580, 602), wie ihn Fig. 301 und 302 darstellen. Er besteht aus einem gusseisernen, auf Füssen ruhenden Sockel $a\,a$ und einem gusseisernen Kopf $b\,b$, welche durch zwei konzentrische Blechcylinder verbunden sind. Diese Cylinder bilden zusammen den sogen. „Schlitzkanal“ Meidinger's

welcher durch Versuche nachwies, dass eine am unteren Ende einer Röhre brennende Flamme ihre Hitze an die Wandungen der Röhre um so leichter abgiebt, je enger die Röhre ist. Im Sockel führt ringsherum ein Gasrohr *cc*, auf dem gewöhnliche Doppellochbrenner sitzen. Bei *d* am Kopfe setzt sich das Rauchrohr an. Um die grösseren Oefen ist noch ein Blechmantel *ff* gelegt, der die Strahlung vermindern soll; durch untere Oeffnungen strömt kalte Luft in den Hohlraum zwischen Mantel und Ofen, die durch obere Oeffnungen erwärmt austritt. Im Sockel befinden sich den Flammen gegenüber ringsherum Glimmerfenster, die einmal die Beschaffenheit der Flammen von aussen sichtbar erkennen lassen und dann auch eine Strahlung nach den unteren Bodenschichten gestatten, wodurch diese in erwünschter Weise erwärmt werden. Durch das innere Rohr zieht Luft, entweder Zimmerluft, oder frische Luft von aussen wenn der Ventilation Rechnung getragen werden soll; in letzterem Falle muss selbstverständlich ein besonderer Zuführungskanal der frischen Luft von unten in das Rohr einmünden.

Auf die sonst noch gebräuchlichen vielfältigen Ofenformen, wie sie besonders auch durch Kombination von Kamin und Ofen oder von eisernen und Kachelöfen entstehen, die Vortheile dieser verschiedenen Heizvorrichtungen mit einander vereinigend oder besonderen Zwecken dienend, kann hier nicht ausführlich eingegangen werden.

Ein Vergleich der Kosten, welche die mit verschiedenen Materialien betriebene Ofenheizung für gleiche Wärmemengen erfordert, gestattet eine auf Karlsruher Preisverhältnissen beruhende Zusammenstellung Meidinger's (J. Gasbel. **1894**. 496):

Brennstoffe	Wärme-Einheiten für 1 kg	Herkunft oder Qualität	Preis in Mark für 50 kg	Kosten in Pfennig von 10 000 W.E.
Holz (lufttrocken) . . .	3 000	Tannen	1,90	12,6
		Buchen	1,70	11,3
Torf	3 500	—	—	—
Braunkohlen	5 000	Brikets	1,45	6
Steinkohlen	7 500	Fettschrot	1,15	3
		Nusskohlen	1,25	3,5
		anthracitartige	1,65	4,4
Cokes	7 000	Gaswerk	1,15	3,3
Holzkohlen	7 000	Meilerkohle	4,00	12
		Bügelkohle	6,00	17
		„ präpar.	8,00	23
		Karbon	15,00	43
Weingeist, 4 % Wasser .	6 880	Rein	65,00	190
Weingeist, 15 % Wasser .	6 100	Denaturirt	23,00	74
Petroleum	10 200	Amerika	12,50	24
Benzin	11 000	—	25,00	45
Leuchtgas, 1 kg	10 000	Steinkohlen	11,00	22
Desgl., 1 cbm	5 500	„	1 cbm 12 Pf.	
Oelgas, 1 kg oder 1 cbm .	8 000	Mineralöl	35 1 cbm. 70 Pf.	87

Die Central- oder Sammelheizung besitzt nur eine, meist ausserhalb der zu heizenden Räumlichkeiten angeordnete, Feuerstelle,

von der ausgehend die Wärme durch Rohrleitungen an die Stellen des Verbrauchs befördert wird. Während so die Bedienung im Vergleich zu der mit vielen Feuerstellen arbeitenden Lokalheizung wesentlich vereinfacht, auch eine bessere Ausnutzung des Brennmaterials erzielt wird, ist andererseits die Hülfe sachkundiger Arbeitskräfte bei Betriebsstörungen nothwendig und ausserdem fällt bei den meisten Arten der Centralheizung die selbstthätige Ventilation der Räume fort, die jede Feuerstätte der Lokalheizung durch das Ansaugen der Verbrennungsluft hervorruft.

Die älteste Form der Centralheizung, die Kanalheizung, wurde schon von den Römern angewandt und ist in zahlreichen der erhaltenen Bäderanlagen nachweisbar. Unter dem Fussboden zogen sich gemauerte Kanäle, das „Hypocaustum", entlang, die von der Feuerluft eines Ofens durchstrichen wurden und deren Wärme in direkter Weise auf den Fussboden übertrugen. Diese Einrichtung, welche wegen ihrer Feuergefährlichkeit und der grossen Temperaturdifferenzen in den verschiedenen Theilen der Kanäle für unsere heutigen Wohnhäuser sich nicht eignet, wird nur noch in Kirchen, Gewächshäusern und ähnlichen Gebäuden angewandt. An deren Stelle bewirkt man die Wärmeübertragung von dem, meist im Keller aufgestellten Ofen durch besondere Röhrenleitungen, durch welche Luft, Wasser oder Dampf nach den einzelnen zu heizenden Räumen aufsteigen. So entstehen die verschiedenen Heizungsarten:

1. Luftheizung. Die im Heizraume erwärmte Luft wird nach den zu heizenden Räumen geleitet und erwärmt dieselben unmittelbar durch Vermischung mit der Raumluft (Feuerluftheizung). Dabei kann die zu erwärmende Luft aus den Räumen selbst entnommen und dann wieder warm zurückgeleitet werden (Cirkulationsheizung) oder sie wird von aussen als Frischluft entnommen und die verbrauchte Luft auch nach aussen abgeführt (Ventilationsheizung).

2. Wasserheizung. Das in einem Kessel erwärmte Wasser wird durch Röhren nach den in jedem Zimmer aufgestellten Heizkörpern geleitet, giebt dort seine Wärme ab und gelangt durch andere Röhren wieder zum Kessel zurück. Je nachdem das Wasser bis höchstens 100°, auf 100 bis 150°, resp. 150 bis 200° erwärmt wird, unterscheidet man Niederdruck- oder Warmwasserheizung, Mitteldruck-Wasserheizung und Hochdruck- oder Heisswasserheizung.

3. Dampfheizung. Die Erwärmung der Räume erfolgt durch darin angebrachte Röhren oder Heizkörper, die von einem Kessel aus mit gespanntem gesättigtem Wasserdampf gespeist werden. Auch hier unterscheidet man Niederdruck-Dampfheizung mit Spannungen bis ca. 1,5 Atm. und Hochdruck-Dampfheizung bis etwa 5 Atm. Dampfspannung.

4. Kombinirte Heizungsarten. In vielen Fällen ist es zweckmässig, die zur Wärmeübertragung dienende Luft resp. das Wasser erst in besonderen Vorrichtungen durch heisses Wasser oder Dampf, statt direkt durch die Feuerung anzuwärmen, ehe sie in die einzelnen Heizkörper vertheilt werden. Die so entstehenden Heizungsarten, deren jede ihre besonderen Eigenschaften und Vortheile besitzt, sind die Wasser-Luftheizung, die Dampf-Luftheizung, Dampf-

Wasserheizung, Dampf-Wasser-Luftheizung und Heisswasser-Warmwasserheizung.

Ueber die dabei verwandten Apparate und sonstigen Einrichtungen sind in den unten aufgeführten Spezialwerken ausführliche Angaben zu finden.

Nutzeffekt der Feuerungsanlagen. Bezeichnet man die in einer Feuerungsanlage erzeugte Wärmemenge mit Q, die nutzbar gemachte Wärmemenge mit q, so repräsentirt der Quotient $\frac{q}{Q} = \varepsilon$ das Güteverhältniss oder den Nutzeffekt der Anlage. Da stets $q < Q$, ist auch $\varepsilon < 1$ und eine Anlage arbeitet um so vortheilhafter, je weniger sich der Werth ε von 1 unterscheidet. Die Differenz $Q - q$, der der Ausnutzung entgehende Theil der Wärme, vertheilt sich nach Ferrini auf Verluste folgender Art:

1. Verlust durch die Wände des Verbrennungsraumes, der Rauchzüge und des Schornsteins beim Betrieb.

2. Verluste die in der Unvollkommenheit der Verbrennung, in der Natur des Brennmaterials selbst und in schlechter Beaufsichtigung des Feuers begründet sind.

3. Verlust einer Wärmemenge, welche der Arbeit des Schornsteins oder Ventilators äquivalent ist, wenn derselbe auf Kosten eines Theils der erzeugten Wärme betrieben wird.

4. Verlust der in den Wänden und den verschiedenen Theilen der Anlage gewissermassen aufgespeicherten Wärme, welche jedes Mal beim Aufhören des Betriebes wenigstens theilweise verloren geht.

5. Verlust der Wärmemenge, welche erforderlich ist, um die zu schmelzende, zu kochende, zu verdampfende Masse auf die zu der betreffenden Operation nöthige Temperatur zu bringen; dieselbe bleibt in den behandelten Körpern zurück und man giebt sie gewöhnlich verloren.

Von diesen Verlusten kann man den unter 1 angeführten in gewisser Grenze vermindern, wenn man bei der Herstellung der Feuerungsanlage die Abgabe von Wärme durch die Wände nach aussen nach Möglichkeit einschränkt, wodurch auch die unter 4 erwähnte Abkühlung während der Ruhepausen verringert wird, während die Wärmeaufnahme durch die bearbeiteten Körper zu Verlusten nicht führt, wenn die darin enthaltene Wärmemenge wieder der Verwendung für andere Zwecke, z. B. die Vorwärmung der Verbrennungsluft, zugeführt wird.

Die unter 2 genannten Verluste entstehen bei gasförmigen und flüssigen Brennmaterialien, wenn dieselben nicht innig genug mit Luft gemischt werden, bei sehr hohen Temperaturen auch wohl durch Dissociation der Verbrennungsprodukte. Die unverbrannt durch die Rostspalten fallenden Theile bilden bei festen Brennmaterialien eine Verlustquelle von Bedeutung; sie betragen nach Scheurer-Kestner und Meunier bei sachgemässer Feuerung noch 10 %, bei nachlässiger 37 % vom Gewichte der Rückstände. Nach Rankine entsteht so ein Verlust am Nutzeffekt, der bei guter Unterhaltung des Feuers 2,5 % beträgt, im anderen Falle aber unberechenbar ist. Auch durch ungenügende Luftzufuhr wird die Ver-

brennung festen Materials unvollkommen, was sich dann durch starke Rauchbildung zu erkennen giebt. In dieser Richtung wirkt besonders die Unterbrechung des Heizprozesses ungünstig, die bei jeder Oeffnung der Heizthüre bei der Aufgabe neuen Brennmaterials eintritt. In dieser Zeit saugt der Schornstein die Luft durch die Heizthüre statt durch Rost und Aschenraum, es dringt also ein Strom kalter Luft in den Heizraum mit desto grösserer Gewalt, je höher die Temperatur in demselben ist; diese Luft wird nur wenig erwärmt, da sie über das Brennmaterial wegzieht, und veranlasst auch in den übrigen Ofentheilen bis nach dem Kamin hin Abkühlung und Zugverringerung. Wenn nun nach Schluss der Feuerthüre die neuen Brennstoffmengen sich zu erwärmen und zu zersetzen beginnen, wird die Temperatur dadurch weiter herabgedrückt und durch die sich entwickelnden Gase der Verbrennungsraum erfüllt und der Schornsteinzug vermindert, so dass das Ansaugen neuer Luftmengen sehr beschränkt wird oder gänzlich unterbleibt. Die in Folge dessen unverbrannt bleibenden Gase treten dann als dichter schwarzer Rauch bei jeder solchen Periode aus der oberen Schornsteinmündung aus. Dariet, der Urheber dieser Theorie der Rauchentwickelung, gab auch die erste Vorrichtung zur Rauchverbrennung an. Er legte einen Kanal durch das Ofenmauerwerk aus dem Aschenraum in den ersten Zug gleich hinter der Feuerbrücke, dessen Eingangsöffnung durch einen Schieber regulirbar war. Oeffnete man diesen nach der Beschickung, so wurde durch den Gasstrom eine Luftmenge angesaugt, die senkrecht zur Strömungsrichtung des Rauches in den Zug eintrat, sich innig mit demselben mischte so lange er noch sehr heiss war und den Sauerstoff zu seiner Verbrennung hergab. Andere Vorrichtungen zur Verhütung der Rauchbildung und besserer Ausnützung des Brennstoffes sind oben näher beschrieben worden.

Der Verlust durch die Arbeit des Schornsteins wird ausgedrückt durch das Produkt aus dem auf Wasser (von gleichem Wärmeinhalt) reduzirten Gewicht der Verbrennungsprodukte, welche 1 kg Brennmaterial entsprechen, in die Differenz zwischen der äusseren Temperatur und derjenigen, mit welcher die Verbrennungsprodukte in den Schornstein treten. Nimmt man z. B. an, dass im Mittel 1 kg Steinkohle zur vollständigen Verbrennung den Sauerstoff von 10 kg Luft braucht und die entsprechenden Verbrennungsprodukte 20 kg wiegen, ihr auf Wasser reduzirtes Gewicht (bei einer durchschnittlichen spez. Wärme der Rauchgase von 0,25) also 5 kg betrage, und dass ferner der Rauch mit einer Temperatur von 200° über der atmosphärischen in den Schornstein eintrete, so verbraucht die Arbeit des Schornsteins 1000 Cal. von den 7000, welche den mittleren absoluten Wärmeeffekt des Brennmaterials repräsentiren; sie beträgt also ca. $^1/_7$ von letzterem.

Um nun den mit einer Feuerungsanlage zu erzielenden Nutzeffekt ε zu erhalten, kann man zwei Wege einschlagen, indem man ausser dem Heizwerth des angewandten Brennmaterials Q, nach einer der oben beschriebenen Methoden gemessen, entweder die nutzbar gemachte Wärmemenge q oder die Wärmeverluste $Q - q$ bestimmt.

Der erstgenannten Untersuchungsart entsprechen die in der Praxis gebräuchlichen Verdampfungsversuche an Dampfkesseln, bei denen man durch genaue Messungen das Wasserquantum feststellt, welches durch die Gewichtseinheit einer bestimmten Kohlensorte in Dampf ver-

wandelt wird. Die so erhaltenen Zahlen aber sind natürlich nur insofern vergleichbar, als sie mit verschiedenen Kohlensorten an demselben Dampfkessel oder mit einer Kohlensorte an verschiedenen Dampfkesseln erhalten sind. Für die Ausführung solcher Verdampfungsversuche geben genaue Anweisung die „Grundsätze und Anleitung für die Untersuchung an Dampfkesseln und Dampfmaschinen zur Ermittelung ihrer Leistungen", aufgestellt vom Verein deutscher Ingenieure und dem Verbande der Dampfkesselüberwachungsvereine (Z. Ing. **1884**. 859 ff.).

Von den Wärmeverlusten einer Feuerung sind die durch die Wandungen der Anlage aufgenommenen Wärmemengen einer direkten Bestimmung schwer zugänglich, halten sich auch bei gleichbleibendem Betriebe immer in derselben Höhe. Der Verlust durch unvollständige Verbrennung im Feuerungsraume ergiebt sich direkt durch Bestimmung der unverbrannten Reste in den Feuerungsrückständen (der Asche) und der in den Rauchgasen etwa noch enthaltenen brennbaren Bestandtheile, wie Kohlenoxyd, Methan, Wasserstoff, Russ. Den wichtigsten, ganz und gar von der Leitung des Feuers abhängigen Theil dieser Verluste aber bildet die von den Rauchgasen in den Schornstein mitgeführte Wärmemenge, die um so grösser ist, mit je höherer Temperatur die Gase entweichen und je weniger Kohlensäure — unter der Voraussetzung vollkommener Verbrennung — sie enthalten, d. h. also je mehr überschüssige Luft der Feuerung zuströmt.

Theoretisch erfordert 1 kg Brennstoff eine Luftmenge in Kubikmeter:

$$L = 0{,}08897\ \mathrm{C} + 0{,}26688\left(\mathrm{H} - \frac{\mathrm{O}}{8}\right),$$

wofür man nach Siegert (J. Gasbel. **1888**. 736) die kürzere Annäherungsformel

$$L = 0{,}1\ .\ \mathrm{C}$$

setzen kann. Praktisch wird nun aber stets ein Luftüberschuss, also $n\,L$, gebraucht. Für dieses n findet Bunte die Grösse

$$n = \frac{18{,}9}{CO_2},$$

worin CO_2 den Kohlensäuregehalt der entweichenden Rauchgase darstellt. Aus diesem Luftüberschusse, dessen normale Grösse erfahrungsgemäss für Gasfeuerungen das 1,5- bis 2fache, für Rostfeuerungen das 2,5- bis 4,5fache des theoretischen Erfordernisses beträgt, sowie der Temperatur der Rauchgase berechnet nun Siegert den eintretenden Wärmeverlust, in Prozenten des Heizwerthes der angewandten Kohlen, nach der Formel

$$V_c = 0{,}65 \cdot \frac{(T - t)}{CO_2},$$

worin CO_2 wieder den Kohlensäuregehalt der Rauchgase in Prozenten, ausserdem T die Temperatur der Rauchgase beim Eintritt in den Schornstein, t die der Aussenluft darstellt. Das theoretische Minimum erreicht dieser Verlust in dem Falle, dass aller Sauerstoff der zugeführten Luft in Kohlensäure umgewandelt ist, also bei einem Sauerstoffgehalt der

Atmosphäre von 21 %, wenn $CO_2 = 21$ ist. Um nun die thatsächliche Grösse von V_c zu erhalten, ist also neben der Bestimmung von T und t, die durch passend angebrachte Thermometer oder Pyrometer leicht erreichbar ist, noch die Bestimmung von CO_2 erforderlich. Dieselbe kann nach einer der in dem Abschnitt über die Untersuchung gasförmiger Brennstoffe beschriebenen Methoden ausgeführt werden, aber da dieser Werth je nach der Führung des Feuers in jedem Augenblick schwanken kann, andererseits von der Höhe desselben die ganze ökonomische Leistung einer Feuerungsanlage abhängt, leuchtet es ein, von welcher Bedeutung es ist, diese Grösse fortdauernd beobachten und kontroliren zu können. Diesen Zweck soll das von Siegert und Dürr konstruirte Dasymeter (D. R. P. 42 639) erfüllen, welches ununterbrochen das spez. Gew. der

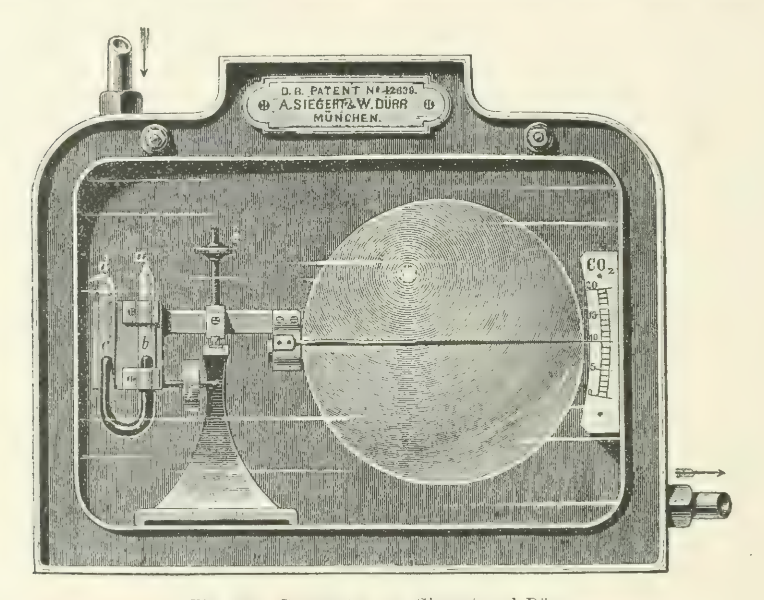


Fig. 303. Dasymeter von Siegert und Dürr.

hindurchgehenden Rauchgase anzeigt und den dasselbe beeinflussenden Kohlensäuregehalt direkt abzulesen gestattet. In einem dicht verschlossenen, vorne mit Glasfenster versehenen Kasten (Fig. 303) befindet sich an dem rechtsseitigen Ende eines Waagebalkens eine hermetisch verschlossene leichte Glaskugel von 2 bis 3 l Inhalt, deren Schwere durch ein Gegengewicht ausgeglichen wird. Die Schrauben f und e dienen zum genaueren Einstellen des Gleichgewichts bezw. der Empfindlichkeit der Waage. Da

1 l Luft normal . .	1294 mg
1 l Kohlensäure . .	1967
Differenz	673 mg

wiegt, so veranlasst ein Kohlensäuregehalt von 1 % bereits einen Auftrieb von 6,73 mg pro 1 l Inhalt der Kugel, welcher sich durch Steigen des langen Zeigers längs der Skala kenntlich macht. Aendert sich aber der

Luftdruck oder die Temperatur, so würde die Kugel in Folge der Dichtigkeitsänderung durch diese Einflüsse in Bewegung gerathen und fehlerhafte Anzeigen machen. Dies zu verhindern ist der Kompensator *abcd* bestimmt. Derselbe besteht aus einem U-förmig gebogenen Glasrohre, welches bei *a* zugeschmolzen, bei *d* offen und von *b* bis *c* mit Quecksilber gefüllt ist. Wenn im Kasten sich reine Luft befindet, ist der Zeiger auf 0 eingestellt. Es steige nun der Luftdruck oder es sinke die Temperatur, so wird die Luft im Kasten dichter und die Kugel will steigen. Gleichzeitig aber wird die eingeschlossene Luftsäule *ab* entsprechend zusammengedrückt werden, wodurch etwas Quecksilber aus dem Rohrschenkel *cd* verdrängt und nach *ab*, mithin dem Drehpunkte der

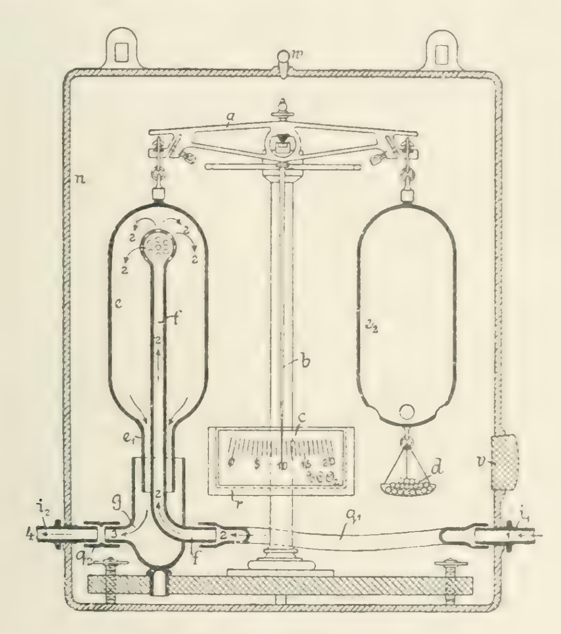


Fig. 304. Arndt's Oekonometer.

Waage näher gebracht wird. Die hiedurch veranlasste Schwerpunktsverlegung oder Aenderung des statischen Moments des Gegengewichts stellt das gestörte Gleichgewicht wieder her und der Zeiger bleibt auf dem Nullpunkt stehen, wenn alle Abmessungen richtig gewählt sind. Da letzteres ziemlich schwer wäre, ist der Kompensator um einen Schenkel drehbar eingerichtet, so dass seine Mittelebene irgend einen Winkel mit der Waagbalkenrichtung einschliessen kann. Durch einige Versuche ist dann die Stellung genau zu finden, in der der Zweck sicher erreicht wird.

Die Aufstellung des Apparats erfolgt in der Weise, dass ein eisernes Rohr in den Kaminfuchs innerhalb des Kaminschiebers eingesetzt, sodann zu einem Russfilter geführt wird (welches aus mehreren Lagen von, in einer Blechbüchse eingeschlossener Baumwollwatte besteht), aus diesem in den Apparatkasten und aus letzterem direkt in den Kamin mündet. Da innerhalb und ausserhalb des Kaminschiebers

stets ein Spannungsunterschied vorhanden zu sein pflegt, bildet sich ein Gasstrom aus, der durch das Dasymeter fortwährend einen Strom gereinigten und abgekühlten Kamingases befördert.

Denselben Zweck verfolgt die „Oekonometer“ genannte Gaswaage M. Arndt's, Fig. 304 (D. R. P. 70 829; Z. Ing. **1893**. 801), die einfacher und zweckmässiger konstruirt ist und dem Dasymeter gegenüber den Vorzug hat, keinen verstellbaren Kompensator zu enthalten, dessen Justirung von dem die Feuerung besorgenden Heizer vielleicht nicht richtig ausgeführt werden würde. Der Waagebalken a trägt den ausbalancirten, unten offenen Gasbehälter e mit Hals e_1. Darunter ist Gasleitungsrohr f und Gasleitungsstutzen g so befestigt, dass sich der Gasbehälter bei den Schwingungen des Waagebalkens frei bewegen kann, ohne f und g zu berühren; Rohr f ragt in e hinein. Die Waage umgiebt ein luftdicht verschlossener, mit Glasscheiben versehener Kasten n mit Schlauchstutzen i_1 und i_2, von denen i_1 durch Schlauch q_1 mit f, i_2 durch q_2 mit g in Verbindung steht. Verbindet man nun ausserhalb des Kastens n den Stutzen i_1 mit der Gasquelle und i_2 mit einer beliebigen Saugvorrichtung, so wird zunächst ein Theil der in n befindlichen Luft abgesaugt, d. h. diese Luft auf eine der Zugstärke bei i_2 entsprechende Depression verdünnt. Ist diese Depression erreicht, so können nur noch die zu wägenden Gase in den Pfeilrichtungen 1 und 2 den Apparat durchziehen, indem sie, durch Stutzen i_1 eingesaugt, durch Schlauch q_1 und Rohr f, aus diesem oben austretend, in den Behälter e gelangen, ihn ausfüllen und durch Stutzen g, Schlauch q_2 und Stutzen i_2 wieder abgesaugt werden. Der mit dem Waagebalken a verbundene Zeiger b schwingt an einer Theilung c, welche sich auswechselbar im Füllungsrahmen r befindet. Diese Theilung giebt entweder Gewichtseinheiten oder Volumprozente einer, in dem zu wägenden Gasgemische enthaltenen, bestimmten Gasart an, auf der Zeichnung Volumprozente Kohlensäure. Gasbehälter e und Waagebalken a werden entweder durch das unverschlossene, in seinem Auftriebsvermögen dem von e gleichwerthigen Kompensationsgefässe e_2 und ausserdem noch durch Gewichtskörperchen d, oder nur durch letztere so ausbalancirt, dass der Zeiger auf 0 einspielt, wenn man atmosphärische Luft durch den Apparat saugt. Durch den Verschluss bei v werden die Gewichte aufgelegt und abgenommen. Durch Lüftung des Verschlussstopfens w kann man atmosphärische Luft in den Kasten saugen, falls einmal die Gase aus g herausdiffundiren sollten. Da der Gasbehälter e unten offen, also aussen und innen derselbe Druck vorhanden ist, kommen Druckschwankungen und Barometerstand bei diesem Apparate nicht in Betracht, ebensowenig stören Temperaturdifferenzen, weil die den Apparat langsam durchströmenden Gase die darin herrschende Temperatur in den engen Gasleitungen sofort annehmen. Das Oekonometer wird möglichst nahe beim Heizerstande an der Wand aufgehängt und durch enge Rohrleitungen einerseits mit den Feuerzügen zur Gasentnahme, andererseits mit dem Fuchskanal oder Schornstein zur Gasableitung verbunden. Die Wirkungsweise des Apparats illustrirt folgende Tabelle:

Wärme- oder Kohlenverluste bei Dampfkessel- und ähnlichen Feuerungen:

Für Steinkohlen:

zeigt das Oekonometer

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	% CO_2
so geht durch den Schornstein rund															
18,9	9,5	6,3	4,7	3,8	3,2	2,7	2,4	2,1	1,9	1,7	1,6	1,5	1,4	1,3	Mal mehr Luft, als theoretisch erfordert
und es beträgt sodann bei 270° C. der Abgase der Kohlensäureverlust rund															
180	90	60	45	36	30	26	23	20	18	16	15	14	13	12	%

Uebersteigt der Wärmeverlust vorübergehend 100 %, z. B. beim Abschlacken des Rostes bei geöffnetem Zugschieber etc., so wird der über 100 % hinausgehende Verlust der im Kesselmauerwerk etc. aufgespeicherten Wärmemenge entnommen, bedeutet mithin ebenfalls einen Kohlenverlust.

Ganz ohne Kenntniss von Zusammensetzung und Heizwerth des angewandten Brennmaterials, wenn es nicht angeht, eine zuverlässige Durchschnittsprobe desselben zu ziehen und zu analysiren, dasselbe aber nur wenig Wasserstoff und Wasser enthält — wie Cokes oder magere bis mittelfette Steinkohle — kann man nach Lunge's abgekürzter Methode (angew. Ch. 1889. 240) den Wirkungswerth einer Feuerungsanlage feststellen. Derselbe vernachlässigt dabei die aus anderen Quellen fliessenden Wärmeverluste als konstant oder relativ gering und geht auch nur vom Kohlensäuregehalt der Rauchgase aus, den er mit Fischer's Gasapparat (vergl. dessen „Feuerungsanlagen etc." S. 5) bestimmt. Sollte auch Kohlenoxyd enthalten sein, was ja aber nur ganz ausnahmsweise in irgend erheblichem Maasse der Fall ist, so wird dessen Volum in der folgenden Rechnung dem der Kohlensäure zugezählt, da ja in 1 Volum Kohlenoxyd ebensoviel Kohlenstoff wie in 1 Volum Kohlensäure enthalten ist. So gelangt er zur folgenden Entwickelung: gleichgiltig, welche Zusammensetzung der Brennstoff hat, wird doch für jedes Kilogramm Kohlenstoff 1,854 cbm Kohlensäure von 0° und 760 mm Druck entwickelt werden. Die Analyse der Rauchgase zeigt nun, wieviel Sauerstoff und Stickstoff der Kohlensäure beigemengt sind, nämlich bei einem Gehalte von n Vol.-Proz. Kohlensäure 100 — n Vol.-Proz. Sauerstoff + Stickstoff, also für 1 kg Kohlenstoff

$$1{,}854 \frac{(100 - n)}{n} \text{ cbm Sauerstoff + Stickstoff.}$$

Ist nun t' die Temperatur der Rauchgase, t die der äusseren Luft, c die spezifische Wärme von 1 cbm Kohlensäure (bis 150° = 0,41; 150 bis 200° = 0,43; 200 bis 250° = 0,44; 250 bis 300° = 0,45; 300 bis 350° = 0,46) und c' die spezifische Wärme von 1 cbm Sauerstoff oder Stickstoff (nahe genug = 0,31 anzuschlagen), so erhält man den Ausdruck: Wärmeverlust im Rauch für jedes Kilogramm verbrannten Kohlenstoff ausgedrückt in W.E.:

$$W.V = 1{,}854\,(t' - t)\,c + 1{,}854\,(t' - t) \cdot \frac{100 - n}{n} \cdot c'.$$

Da nun der Gesammtbrennwerth von 1 kg C = 8080 W.E. ist, giebt der Bruch

$$\frac{100\, W \, . \, V}{8080}$$

den Wärmeverlust durch die Rauchgase in Prozenten an.

Literatur. H. Zwick, Die Zimmeröfen der letzten 10 Jahre (Leipzig 1874). — Menzel und Georg, Handbuch für den Bau der Heizungsanlagen für häusliche, technische und gewerbliche Zwecke. Halle a. S. 1875/76. — F. Steinmann, Compendium der Gasfeuerung in ihrer Anwendung auf die Hüttenindustrie (Freiberg 1876). — Versuche über die Leistungsfähigkeit der Cokesgeneratoren unter verschiedenen Zugverhältnissen, ausgeführt durch die vom Verein von Gas- und Wasserfachmännern Deutschlands niedergesetzte Kommission. J. Gasbel. **1878**. 335. 386. 421; **1879**. 110. 147. 274. 312. 346. 375. 462. — Rinaldo Ferrini, Technologie der Wärme. Deutsch von Schröter (Jena 1878). — Péclet, Traité de la chaleur. 4. Aufl. von A. Hudelo. (Paris 1878.) — Meidinger, Feuerungsstudien (Karlsruhe 1878). — N. Schilling, Handbuch der Steinkohlengasbeleuchtung (München 1879). — A. Wolpert, Theorie und Praxis der Ventilation und Heizung. 2. Aufl. (Braunschweig 1880). — A. Pütsch, Ueber Gasfeuerungen. sachliche Würdigung der in Deutschland ertheilten Patente. Gewbfl. **1880**. 445; **1887**. 247. 469. — F. Fischer, Chemische Technologie der Brennstoffe (Braunschweig 1880/97). — Derselbe, Feuerungsanlagen für häusliche und gewerbliche Zwecke (Fulda und Leipzig 1888). — Derselbe, Taschenbuch für Feuerungstechniker (Stuttgart 1893). — Ramdohr, Die Gasfeuerung (Halle a. S. 1881). — H. Stegmann, Gasfeuerung und Gasöfen (Berlin 1881). — A. Scholtz, Handbuch der Feuerungs- und Ventilationsanlagen (Stuttgart 1881). — Schwackhöfer, Technologie der Wärme und des Wassers (Wien 1883). — F. Siemens, Das Heizverfahren mit freier Flammenentfaltung (Berlin 1885). — Derselbe, Regenerativöfen mit freier Flammenentfaltung. Civilingenieur **1884**. 537. — Derselbe, Ueber ein neues Verbrennungs- und Heizungssystem. Glaser's Ann. **16**. 126. — Derselbe, Ueber den Verbrennungsprozess mit spezieller Berücksichtigung der praktischen Erfordernisse (Berlin 1887). — Schnablegger, Leitfaden der allgemeinen Hüttenkunde. Wien 1885. — C. Redwood, The russian petroleum industry, Soc. ch. I. **4**. 70. — C. Engler, Ueber das Erdöl von Baku. D. **260**. 440. — G. Westmann, Ueber das Friedrich Siemens'sche neue Heizverfahren mit freier Flammenentfaltung (Berlin 1886). — E. Deny, Die rationelle Heizung und Lüftung, deutsch von E. Häsecke (Berlin 1886). — L. Körting, Theerverwerthung und Theerfeuerung. J. Gasbel. **1886**. 543. — Derselbe, Ueber Theerverbrennung. J. Gasbel. **1887**. 882. — Busley, Die Verwendung flüssiger Heizstoffe für Schiffskessel. Z. Ing. **1887**. 989. 1013. — F. Fanderlik, Elemente der Heizung und Lüftung (Wien 1887). — G. Lunge, Die Industrie des Steinkohlentheers und Ammoniaks (Braunschweig 1888). — K. Eichhorn, Einige Betrachtungen über die Art der zweckmässigsten Ausnutzung der Verbrennungswärme in Flammöfen. St. E. **1888**. 523. 602. — Heizung und Lüftung der Gebäude in „Baukunde des Architekten" (Berlin 1890). Bd. I. Berlin 1890. — J. Lew, Die Feuerungen mit flüssigen Brennmaterialien (Stuttgart 1890). — Schnabel, Lehrbuch der allgemeinen Hüttenkunde (Berlin 1890). — Jüptner von Jonstorff, Die Heizstoffe und das Wichtigste von der Wärmelehre (Wien 1890). — A. Ledebur, Die Gasfeuerungen für metallurgische Zwecke (Leipzig 1891). — A. Veith, Das Erdöl und seine Verarbeitung (Braunschweig 1892). — E. Schilling, Neuerungen auf dem Gebiete der Erzeugung und Verwendung des Steinkohlenleuchtgases (München 1892). — Muspratt's Chemie in Anwendung auf Künste und Gewerbe. **4**. 628. — Haase, Die Feuerungsanlagen (Leipzig 1893). — Derselbe, Die Heizungsanlagen (Leipzig 1894). — H. Meidinger, Gasheizung und Gasöfen. Bad. Gewbztg. **1894**. Nr. 1 bis 23; J. Gasbel. **1894**. 496. 539. 559. 580. 602. 622. 642. 661. — v. Knorre, Bestimmung des Heizwerthes fester Brennmaterialien und Bericht über die wichtigere neuere Literatur darüber. Ch. Ind. **1894**. 93. 125. — C. Häussermann, Industrielle Feuerungsanlagen (Stuttgart 1894 97). — A. Parnicke, Die maschinellen Hilfsmittel der chemischen Technik (Frankfurt a. M. 1894).

Börnstein.

Wärmeschutzmittel.

Um die Wärmeverluste, welche bei Dampfkesseln und Dampfleitungen, aber auch ebenso bei Eismaschinen und den dazu gehörigen Leitungsröhren durch den dauernden Temperaturausgleich ihrer Oberfläche mit den umgebenden Luftschichten eintreten und die den auf S. 419 unter 1 aufgeführten Wärmeverlusten bei Feuerungsanlagen entsprechen, nach Möglichkeit zu beschränken, pflegt man die freien Wandtheile der Kessel und die Röhrenleitungen mit Materialien zu belegen, die diesen Temperaturausgleich zu verringern vermögen.

Dabei ist zu berücksichtigen, dass der Ausgleich der Temperaturdifferenz zwischen einer heissen oder kalten Wand und der Aussenluft sich vollzieht einerseits durch Leitung, andererseits durch Strahlung.

Die Grösse der Strahlung hängt ab von der Beschaffenheit der Oberfläche des Wärme abgebenden resp. aufnehmenden Körpers; wie gross dieser Einfluss sein kann, ergiebt sich daraus, dass der Ausstrahlungskoëffizient nach Péclet beträgt für:

Silber	0,23
Kupfer	0,16
Zink	0,24
Zinn	0,215
Polirtes Eisen	0,45
Verbleites Eisen	0,65
Gewöhnliches Eisenblech	2,77
Oxydirtes Eisenblech / Oxydirtes Gusseisen	3,36
Gyps, Holz	3,60
Oel	7,24.

Von weit grösserer Bedeutung aber ist der Wärmeaustausch durch Leitung und diese richtet sich nach der Natur des Materials. In welchem Grade das der Fall ist, zeigt folgende auf Versuchen von Ordway (Töpf.- u. Ziegl.-Z. 1895. 94) beruhende Zusammenstellung. Bei einer künstlich erzeugten Heiztemperatur von 154,44° wurden bei einer isolirten Oberfläche von 93 qdm auf 5° erwärmt bei Verwendung von:

Haarfilz, 25 mm dick	4,672 kg Wasser
Loser Infusorienerde, 25 mm dick	6,577
Komprimirter Infusorienerde, 25 mm dick	7,121
Teig aus Infusorienerde und Haaren, 25 mm dick	7,575
Teig aus Infusorienerde und Asbest, 25 mm dick	9,979
Korkbänder, 25 mm dick	6,622
Schlackenwolle, 25 mm dick	5,897
Thon und Pflanzenfaser, 25 mm dick	14,000
Luftschicht, 25 mm dick	21,772

Aber auch die Art der Verarbeitung des Materials, ob es dicht und kompakt, oder locker und mit Lufträumen erfüllt die zu isolirenden Wände bedeckt, ist von Einfluss auf die Wirksamkeit. So ergaben Versuche, die von einer grossen amerikanischen Fabrik für Asbest- und andere Wärmeschutzbekleidungen für eigenen Bedarf ausgeführt wurden (Der Techniker **1893**. 90), als Wärmeschutzwerth, wenn man Haarfilz als Normal-Wärmeschutzmasse mit 100 bezeichnet, für:

Lose, in Schichten aufgelegten Asbest	87
Dasselbe Material, durch feste Wickelung gepresst, bis	32
Mineral-(Asbest-)Wolle	83
Dasselbe in mehr kompakter Verarbeitung	67—71
Sägespähne	41—68
Papiermasse	85
Lehm und Stroh	32—55
Holzkohle	60
Kohlenasche	24—34
Feuerziegel	15
Sand	9
Asbest mit Haarfilz-Verpackung	87
Asbest als Hülle einen Luftraum um die Leitung einschliessend	100

In der Praxis verwendet man mehr oder weniger komplizirt zusammengesetzte „Massen", die entweder in einzelnen, oft nach Dicke und Zusammensetzung von einander abweichenden, Schichten aufgetragen oder fabrikmässig in bequem verwendbarer Form — als Platten oder Röhrensegmente — hergestellt und dann in geeigneter Weise auf den zu schützenden Flächen aufgebracht werden. Als Bestandtheile derselben fungiren neben den oben aufgeführten Materialien noch besonders Kieselguhr, Torf, Moos, Holzwolle, Kuhhaare, Schwamm, Abfallseide etc. Bei Anwendung organischer Materialien, die durch längere Einwirkung der Hitze so ausgetrocknet und gedörrt werden, dass sie bei Annäherung eines Funkens leicht entflammbar sind, beseitigt man diese Gefahr durch Tränken mit einer Lösung von Borax, Natriumwolframat, Wasserglas, Ammoniumsulfat oder eines anderen Salzes.

Als Beispiele für die Zusammensetzung solcher Wärmeschutzmassen seien die Bestandtheile einiger der gebräuchlicheren angeführt: So besteht L e r o y's Masse (in verbessertem Zustande D. R. P. 2041) aus

448	Thle. Thonbrei	10	Thle. Hanf	23	Thle. Sägespähne
80	„ Papierteig	8	„ Cokosfaser	8	„ Mehl
10	„ Wollstaub	55	„ Holzkohle	22	„ Theer;

das Ganze wird gemischt und einem Gährungsprozess unterworfen, wodurch eine gleichmässig klebende Masse entsteht.

W. Berkefeld (D. 239. 243) mischt Kieselguhr mit etwas Kuhhaaren und 1 bis 2 % Bindemittel und erzielt so ein Isolirmaterial von guter Wirkung, während Knoch's Masse (D. R. P. 26032) aus Holz, Jute, Wollfasern und thierischer Gallertsubstanz besteht, die mit geglühtem und fein gemahlenem Thonschiefer zu einer Masse verbunden sind, und in besonderer Art auf den zu schützenden Flächen befestigt wird, so dass die ganze schützende Schicht in einzelne Abtheilungen zerfällt, die durch eigenthümlich gebogene Filzstreifen elastisch mit einander verbunden sind und so den durch den Temperaturwechsel bedingten Formänderungen sich leichter anschmiegen.

Die praktische Leistungsfähigkeit solcher Schutzmassen erhellt aus Versuchen von Bergk (Jahrb. des Sächs. Ing.- und Archit.-Vereins **1882**. 141), welcher das Gewicht des in 1 Stunde sich bildenden Niederschlagwassers bestimmte, welches auf 1 qm Rohroberfläche entstand, unter möglichst genauer Einhaltung derselben Dampfspannung von 4,5 Atm. So ergaben sich als Mittelwerthe einer grösseren Anzahl unter nahezu gleichen Verhältnissen ausgeführter Beobachtungen:

Art des Wärmeschutzmittels	Dicke der Bekleidungsschicht mm	Menge des kondensirten Dampfes in der Stunde für 1 qm kg	Oberflächentemperatur-Unterschied zwischen dem nicht umhüllten und umhüllten Rohr °C.	Kosten für die Bekleidung von 1 qm Rohr mit Arbeitslohn und Unkosten M.
Seidenzopf, doppelt, von Thiele und Günther in Magdeburg	20	4,15	43,0	11,57
Wergstrick, darüber geflochtenes Strohseil gewunden	20	4,31	41,0	6,51
Seidenzopf, einfach, darüber Seidenpolster von Thiele und Günther in Magdeburg	26	4,34	44,0	18,53
Schlackenwolle	25	4,67	37,5	3,22
Holzbelag	20	4,83	31,5	6,56
Filzstreifen von S. Bergel in Berlin	10	5,03	39,5	2,24
Wergstrick, einfach, von Müller in Chemnitz	13	5,15	35,0	2,96
Kieselguhr-Komposition von W. Berkefeld in Celle	12	5,15	29,5	4,34
Aeltere Masse von Grünzweig und Hartmann in Ludwigshafen	15	5,23	35,0	4,94
Leroy'sche Masse von Posnansky & Co. in Berlin	15	5,56	21,5	3,37
Alte Knoch'sche Masse	42	5,61	27,0	20,22
Masse von Westphal	14	5,67	22,5	2,87
Neue Knoch'sche Masse mit Cokosstrick	23	6,05	32,2	8,20
Desgleichen	22	6,43	24,2	5,88

Das unbekleidete Rohr gab in der Stunde und für 1 qm Rohroberfläche 8,5 kg Niederschlagswasser. Börnstein.

Steinkohlentheer.

Geschichtliches. Der Steinkohlentheer war zum ersten Male gegen Ende des 17. Jahrhunderts Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchung, als Johann Joachim Becher bei der Destillation von Steinkohlen brennbare Gase, Theer und Cokes erhielt, wie er in seinem Buche „Närrische Weisheit“ (1682) berichtet. Ein Jahr vorher hatte er sich sein Verfahren durch ein englisches Patent schützen lassen. Spätere Versuche der Engländer Clayton (1739) und Watson (1767) bestätigten im Allgemeinen nur die Angaben Becher's. De Gensanne (Traité de la fonte des mines. Paris 1770) beschrieb das Verfahren, wonach Stauf in Sulzbach bei Saarbrücken in einem Muffelofen aus Steinkohlen Cokes und Theer gewann. Nach Gurlt (Soc. ch. J. **3**. 602) ist dieser Stauf identisch mit dem von Goethe 1771 von Strassburg aus besuchten „Kohlenphilosophen“. 1780 liess sich der Earl of Dundonald Archibald Cochrane zu Cullross-Abbey ein „Verfahren zur Extraktion oder Darstellung von Theer, Pech, flüchtigen Oelen, flüchtigem Alkali, Mineralsäuren, Salzen und Cokes aus Steinkohlen“ patentiren. (Engl. Patent 1291 v. 13. April 1781.)

Wie hieraus zu ersehen, vercokte man damals die Steinkohlen mit Gewinnung der theerigen Destillate, eine Methode, die aber bald verlassen und erst in neuerer Zeit wieder aufgenommen und vervollkommnet wurde (vergl. S. 99).

Grössere Mengen von Steinkohlentheer wurden erst erzeugt, seit die Fabrikation des Steinkohlengases einen grossartigen Maassstab erreicht hatte und der als unvermeidliches Nebenprodukt bei derselben massenhaft abfallende Theer für die Gasanstalten und ihre Umgebungen solche Belästigungen veranlasste, dass sich die Aufsuchung gangbarer Wege zu einer Nutzbarmachung desselben zu einer dringenden Nothwendigkeit gestaltete.

So schlug denn schon Accum 1815 vor, den Theer zu destilliren und gewisse Fraktionen des Destillats zur Bereitung von Firnissen zu verwenden. Die erste Theerdestillation wurde nach Longstaffe (Proc. soc. ch. J. **1881**. 13) von ihm und Dalston 1822 bei Leith begründet; 1834 bestand nach Roscoe (Discourse at the Royal Inst., 16. April 1886) bei Manchester schon eine in grossem Maassstabe betriebene Fabrik, in der man durch Auflösen des rückständigen Pechs in der abdestillirten Naphta schwarzen Firniss erzeugte. 1838 nahm Bethell ein Patent auf die Gewinnung der Kreosotöle durch Destillation und verwandte sie zur Imprägnation von Bauholz. Bald darauf lernte man die niedrigeren Fraktionen verwerthen, theils als Leuchtöle, theils als Fleckwasser (Brönner 1846) und zur Bereitung des Nitrobenzols oder künstlichen Bittermandelöls (Mitscherlich). Eine eigentliche Industrie des Steinkohlentheers begann aber erst mit der Entdeckung der Anilinfarben im Jahre 1856, der die Errichtung zahlreicher grosser Theerdestillationsanstalten, besonders in Deutschland (Julius Rütgers 1860 in Erkner bei Berlin) und England erfolgte. Indem das so in grossen Mengen erzeugte Material wissenschaftlicher Untersuchung zugänglich wurde, riefen die Arbeiten deutscher, englischer und französischer Chemiker, welche die Kenntniss desselben erweiterten und vertieften, neue, blühende Industrien ins Leben.

Quellen der Gewinnung:

a. Die Leuchtgasfabrikation bildet die Hauptquelle des Steinkohlentheers. Derselbe sammelt sich hier in der Hydraulik, den

Kondensatoren und den Waschern (Scrubbers) zusammen mit dem Gaswasser. Nach Schultz finden sich von 100 Thln. des Theers (englische Kohlen)

61,6 % in der Hydraulik,
11,8 „ „ dem Kondensator,
26,6 „ „ „ Scrubber.

Die Menge des bei der Gasfabrikation gewonnenen Steinkohlentheers betrug nach Gallois (cit. von Lunge) im Jahre 1883:

	Zahl der Gasanstalten	Produzirter Theer
in England	452	450 000 t
Deutschland	481	85 000
Frankreich	601	75 000
Belgien	—	50 000
Holland	—	15 000

Die Grösse der Theerausbeute hängt ab von der Temperatur der Destillation sowie der Qualität der Kohlen. Nach Laboratoriumsversuchen gaben 100 kg Kohle bei dunkler Rothgluth destillirt 8,78 kg Theer, bei heller Rothgluth 4,94 kg Theer. Bezüglich der Qualität der Kohle giebt nach Bunte (J. Gasbel. **1886**. 589):

	Theer	Temperatur der Retorten
Steinkohle aus dem Saarrevier . .	5,33 %	1205—1290 °
„ „ Böhmen	5,79	1240—1350
„ „ Westphalen	4,09	1360—1385
„ „ Zwickau	5,22	1180—1240
Cannelkohle „ Böhmen	8,81	1180—1350

Von anderen Kohlen lieferten (Wanklyn, Gas Eng. Chem. Man. S. 5; Wurtz, Dict. de Chimie. **1**. 1631):

	Theer
Steinkohle aus Newcastle	5,10 %
„ „ St. Etienne	4,00
„ „ Anzin und Mons . .	6,73

b. Die Cokesfabrikation. Nachdem die Verarbeitung des Gastheers eine so grosse Bedeutung gewonnen hatte, dass das vorhandene Rohmaterial nicht mehr der Nachfrage genügte, wurde die seit ca. 100 Jahren vernachlässigte Gewinnung der Nebenprodukte aus den Cokesöfen wieder aufgenommen (vergl. S. 99) und gewinnt nun von Jahr zu Jahr an Bedeutung.

Die Ausbeute des erhaltenen Theers schwankt je nach der Art des Ofens und der Natur der Kohle zwischen 2 und 6 %. (W. Smith, Soc. ch. J. **2**. 403. 495; **3**. 9. 65; **4**. 451.) Nach Köhler könnte man aus den in England jährlich zur Vercokung gelangenden (11—12 Millionen t) Steinkohlen ca. 2 Millionen t flüchtige Nebenprodukte gewinnen.

Weitere Vorschläge beziehen sich noch auf die Gewinnung von Theer:

c. bei der Generatorgasdarstellung (Sutherland, Engl. Pat. 3891 von 1883; Mond, Engl. Pat. 3821, 3923 von 1883; 8973

von 1885). Nach W. Smith ist die Zusammensetzung dieses Theers gänzlich von der des Gastheers verschieden;

d. bei den Hochöfen West-Schottlands, die nicht, wie gewöhnlich, mit Cokes, sondern mit der dort gewonnenen „Splintkohle" gespeist werden. Der hier — besonders durch den Gartsherrie-Prozess — gewonnene Theer besitzt ebenfalls eine von dem Gastheere ganz abweichende Zusammensetzung;

e. bei der Oelgasfabrikation. Dieselbe ist von geringer Bedeutung seit die namentlich in Baku unternommenen Versuche, aus Petroleumrückständen einen werthvollen Theer zu gewinnen (Liebermann, D. **246**. 429), zu Gunsten der Schmierölfabrikation wieder aufgegeben sind;

f. bei der Wassergasfabrikation, die einen Theer von hohem Anthracengehalt liefert.

Eigenschaften. Der Steinkohlentheer ist eine mehr oder minder dunkel gefärbte, ölige, häufig auch schmierige und zähflüssige Masse von charakteristischem Geruch, der von der chemischen Natur der Bestandtheile abhängt und bei Anwendung ähnlicher Kohlensorten annähernd der gleiche ist. Die Farbe wird mit zunehmendem Gehalt an freiem Kohlenstoff dunkler. Das spez. Gew. ist fast immer grösser als 1, schwankt aber je nach der Art der Herstellung ziemlich beträchtlich. Dasselbe beträgt:

Herkunft des Theers	Spezifisches Gewicht			
	von	bis	Durchschnitt	nach
Gastheer	1,115	1,220	1,155	Köhler[1])
Cokesofentheer:				Watson Smith[2])
a) Simon-Carvès . . .	1,106	1,150	1,110	
b) Carvès-Hüssener . .	1,139			
c) Jameson	0,960	0,994	0,977	
Generatortheer	1,080			Watson Smith[2])
Hochofentheer	0,954			Watson Smith[2])
Wassergastheer	1,100			Elliot[3])

Für den Gastheer konnte Köhler nachweisen, dass mit wachsendem Gehalte an freiem Kohlenstoff sowohl spez. Gewicht wie Konsistenz steigen.

Zusammensetzung. Der Steinkohlentheer enthält eine sehr grosse Zahl chemischer Verbindungen, die zum Theil noch gar nicht isolirt sind. Die Elementarzusammensetzung ist nach E. Mills (Soc. ch. J. **4**. 326):

	Durchschnittstheer von London	Theer von schottischen Cannelkohlen
Kohlenstoff	77,53 %	85,33 %
Wasserstoff	6,33	7,33
Stickstoff	1,03	0,85
Sauerstoff	14,50	6,06
Schwefel	0,16	0,43

[1]) D. **270**. 233.
[2]) Soc. ch. J. **2**. 495. Soc. **49**. 17.
[3]) Am. **6**. 248.

Die enthaltenen Verbindungen sind vorherrschend Kohlenwasserstoffe, ausserdem Phenole, Schwefel- und Stickstoffverbindungen; und zwar findet sich der Schwefel sowohl in anorganischen als in organischen Verbindungen. Der Stickstoff tritt hauptsächlich in den zahlreichen Basen auf, in indifferenten Verbindungen nur spärlich.

Folgende Tabellen enthalten die bisher im Steinkohlentheer nachgewiesenen Substanzen:

Bestandtheile des Steinkohlentheers.

Name	Formel	Schmelzpunkt °C.	Siedep. °C.	Entdecker	Literatur
I. Neutrale Körper.					
A. Kohlenwasserstoffe.					
α. Fettkörperreihe.					
Methanreihe C_nH_{2n+2}					
Methan	CH_4	Gas	—	im Leuchtgas	
Aethan	C_2H_6	„	—		
Propan	C_3H_8	„	−20		
Butan, normal	C_4H_{10}		+1		
Pentan, normal	C_5H_{12}	flüssig	37—39	Schorlemmer	A. **161**. 263.
i-Pentan	„	„	30		
Hexan, normal	C_6H_{14}	„	69—71	Staveley	Ch. Z. **1889**. 1108.
Heptan, normal	C_7H_{16}	„	98		
Oktan I	C_8H_{18}	„	119—120		
Oktan II	„	„	124		
Nonan	C_9H_{20}	„	150,8	Beilstein	A. **133**. 35.
Dekan	$C_{10}H_{22}$	„	170—171	O. Jacobsen	A. **184**. 200.
Paraffin	$C_{18}H_{38}$	fest 40-60°	400	Perkin	W. J. **1879**. 1068.
bis	$C_{27}H_{56}$	fest			
Aethylenreihe C_nH_{2n}					
Aethylen	C_2H_4	Gas	−110	im Leuchtgas	
Propylen	C_3H_6	„	—		
Butylen	C_4H_8	„	−5		
ps-Butylen	„	„	+1		
i-Butylen	„	„	−8		
Amylen	C_5H_{10}	flüssig	+39	Helbling	A. **172**. 281.
Hexylen	C_6H_{12}	„	+71	Watson Smith	Lunge, Steink.-Theer, S. 95, Note.
Heptylen	C_7H_{14}	„	96—99	„	
Acetylenreihe C_nH_{2n-2}					
Acetylen	C_2H_2	Gas	—	im Leuchtgas	
Allylen	C_3H_4	„	—		
Crotonylen	C_4H_6	flüssig	18	Helbling	A. **172**. 281.
Hexoylen	C_6H_{10}	„	85	Schorlemmer	A. **139**. 251.
C_nH_{2n-4}					
Cyclopentadien	C_5H_6	„	41	Roscoe; Krämer und Spilker	A. **232**. 348.; B. **29**. 552.

Bestandtheile des Steinkohlentheers.

Name	Formel	Schmelzpunkt °C.	Siedep. °C.	Entdecker	Literatur
		β. Aromatische Reihe.			
Benzol	C_6H_6	+4,5°	81	Liebig; Leigh; Hofmann	A. 9. 43.; Mon. scientif., 1865. 446.; A. 54. 204; 55. 200.
Toluol	C_7H_8	flüssig	111	Mansfield	Chem. Soc. Quart. J. 1. 244.
Xylole	C_8H_{10}	„			
o-Xylol	„	„	141	O. Jacobsen	B. 10. 1010.
m-Xylol	„	„	139	Fittig	A. 136. 303; 147. 15; 153. 265.
p-Xylol	„	15°	137	Fittig	A. 136. 303; 147. 15; 153. 265.
Aethylbenzol	„	flüssig	134—138	Nölting und Palmar	B. 24. 1955.
ps-Cumol	C_9H_{12}	„	169,5	Beilstein und Kögler	A. 137. 317.
Mesitylen	„	„	163	Fittig und Wackenroder	A. 151. 292.
Hemellithol	„	„	175	O. Jacobsen	B. 19. 2517.
Durol	$C_{10}H_{14}$	80—81°	196	K. E. Schulze	B. 18. 3032.
Styrol	C_8H_8	flüssig	145	Berthelot	A. Spl. 5. 367.
„ „	„	„	„	Krämer und Spilker	B. 23. 3276.
Inden	C_9H_8	„	176—182	Krämer und Spilker	B. 23. 3276.
Naphtalin	$C_{10}H_8$	79°	218	Garden	P. A. 7. 104.
Naphtalindihydrür	$C_{10}H_{10}$	flüssig	200—210	Berthelot	A. Spl. 5. 367.
α-Methylnaphtalin	$C_{11}H_{10}$	„	243	Rheingruber	A. 206. 367.
β-Methylnaphtalin	$C_{11}H_{10}$	32,5°	241—242	K. E. Schulze	B. 17. 842.
Dimethylnaphtalin	$C_{12}H_{12}$	flüssig	264	Emmert und Rheingruber	A. 211. 265.
Diphenyl	$C_{12}H_{10}$	70,5⁶	254	Fittig und Büchner	B. 8. 22.
Acenaphten	$C_{12}H_{10}$	95°	277,5	Berthelot	A. Spl. 5. 367.
Fluoren	$C_{13}H_{10}$	113°	295	„	A. Spl. 5. 367; A. ch. (4.) 12. 222.
Anthracen	$C_{14}H_{10}$	213°	360	Dumas und Laurent	A. ch. (3.) 50. 187.
Methylanthracen	$C_{15}H_{12}$	208—210°	über 360	Jappu. Schultz	B. 10. 1049.
Phenanthren	$C_{14}H_{10}$	100°	340	Ostermayer und Fittig	B. 5. 933.
ps-Phenanthren	$C_{16}H_{12}$	115°	über 360	Zeidler	A. 191. 285.
Synanthren (?)	$C_{15}H_{10}$	189—195°	—	„	
Fluoranthen	$C_{15}H_{10}$	109°	über 360	Fittig und Gebhardt	B. 10. 2141.
Pyren	$C_{16}H_{10}$	142°	über 360	Laurent; Gräbe	A. ch. 66. 136.; A. 158. 285.
Chrysen	$C_{18}H_{12}$	250°	436	Laurent	A. ch. (2.) 66. 136.
Chrysogen	—	280—290°	—	Fritzsche	Z. (2.) 2. 139.
Reten	$C_{18}H_{18}$	98—99°	350	Krauss	A. 106. 391.
Picen	$C_{22}H_{14}$	345°	518—520	Rasenack	B. 6. 1401.

Bestandtheile des Steinkohlentheers.

Name	Formel	Schmelzpunkt °C.	Siedep. °C.	Entdecker	Literatur
B. Andere neutrale Körper.					
Freie Elemente.					
Wasserstoff . . .	H	Gas	—	im	
Stickstoff . . .	N	—	—	Leuchtgas	
Kohlenstoff . . .	C	—	—	—	—
Anorganische Verbindungen.					
Wasser	H_2O	flüssig 0°	100	—	—
Schwefelkohlenstoff.	CS_2	„	47	Helbling	A. **172**. 281.
Cyan	$(CN)_2$	Gas	—	im	
Kohlenoxyd . . .	CO	„	—	Leuchtgas	
Kohlenoxysulfid . .	COS	„	—		
Organische Verbindungen.					
Aethylalkohol . .	C_2H_6O	flüssig	78.5	O. N. Witt	Ch. C. **1878**. 415.
Thiophen	C_4H_4S	„	84	V. Meyer	B. **15**. 2893; **16**. 1465.
Thiotolen	C_5H_6S	„	113	„	B. **16**. 1624. 2970.
Thioxen	C_6H_8S	„	137	Messinger	B. **18**. 566.
Acetonitril	CH_3CN	„	82	Vincent und Delachanal	Bl. (2.) **33**. 405.
i-Cyanmethyl . . .	„	—	—	Nölting	B. **18**. Ref. 56.
Phenylsenföl . . .	C_7H_5NS	flüssig	222	im Leuchtgas	
Benzonitril. . . .	C_6H_5CN	„	191	Krämer und Spilker	B. **23**. 78.
Pyrrol	C_4H_5N	„	126	Runge	P. A. **31**. 65. 513; **32**. 308.
Carbazol	$C_{12}H_9N$	238°	355	Gräbe und Glaser	B. **5**. 12.
Phenylnaphtylcarbazol . . .	$C_{16}H_{11}N$	330°	über 440	Gräbe und Knecht	B. **12**. 341. 2242.

II. Säuren und Phenole.

Name	Formel	Schmelzpunkt °C.	Siedep. °C.	Entdecker	Literatur
Schwefelwasserstoff.	H_2S	Gas	—		
Cyanwasserstoff . .	CNH	—	—	Als	
Rhodanwasserstoff .	CSNH	—	—	Ammonium-	
Chlorwasserstoff . .	HCl	—	—	salze	
Kohlensäure . . .	CO_2	—	—	vgl. Vincent,	
Schweflige Säure .	SO_2	—	—	Ch.Ind. **1879**.	
Unterschweflige Säure	$H_2S_2O_3$	—	—	165.	
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	17°	119°	—	—

Bestandtheile des Steinkohlentheers.

Name	Formel	Schmelzpunkt °C.	Siedep. °C.	Entdecker	Literatur
Phenol	C_6H_6O	42°	184	Runge	P.A.31.69;32.308.
o-Kresol	C_7H_8O	32°	188	Williamson und Fairlie.	A. 92. 319.
m-Kresol	„	3—4°	201	K.E. Schulze.	B. 20. 410.
p-Kresol	„	36°	199	Tiemann u. Schotten.	B. 11. 783.
Xylenole	$C_8H_{10}O$				
m-Xylenol 1, 2, 3	„	75°	218	H. Müller	Z. 1865; N.F. 1. 271.
m-Xylenol 1, 3, 5	„	68°	219.5	K. E. Schulze Wats. Smith	B. 20. 410. Soc. 1886. 1. 17.
α-Naphtol	$C_{10}H_8O$	94—96°	280	K. E. Schulze	A. 227. 150.
β-Naphthol . . .	„	123°	294		
Hochsiedende Phenole	—	—	über 300	Nölting	B. 17. 386.
α-Pyrokresol . . .	$C_{15}H_{14}O$	195°	350	H. Schwarz	B. 15. 2201; 16. 2141.
β-Pyrokresol . . .	„	128°	—		
γ-Pyrokresol . . .	„	105°	—		
Rosolsäure	$C_{19}H_{14}O_3$	—	—	Runge 1834	P. A. 31. 65. 512; 32. 308 323.

III. Basen.

Name	Formel	Schmelzpunkt °C.	Siedep. °C.	Entdecker	Literatur
Ammoniak	NH_3	Gas	—	Accum Bestandtheile des Ammoniakwassers	Prakt. Abhandlg. üb. Gasbel. London 1815. deutsch von Lampadius.
Anilin	C_6H_7N	—8°	182	Runge	P. A. 31. 65. 513; 32. 308.
Pyridin	C_5H_5N	flüssig	117	Williams	J. pr. 67. 247.
α-Picolin	C_6H_7N	„	135	Anderson	A. 60. 86.
β-Picolin	„	„	142	—	—
αα-Lutidin	C_7H_9N	„	142	Oechsner de Coninck,	Bl. 34. 252.
αγ-Lutidin	„	„	157		
αβ′-Lutidin	„	„	?	Lunge und Rosenberg	B. 20. 127.
γ-Aethylpyridin . .	„	„	154		
Collidin	$C_8H_{11}N$	flüssig	179	Williams	J. pr. 67. 247.
Parvolin	$C_9H_{13}N$	„	188	Thenius	Jahresber. üb. die Fortschr. d. Ch. 1861. 500.
Coridin	$C_{10}H_{15}N$	„	211	Ahrens	B. 28. 795.
Rubidin	$C_{11}H_{17}N$	„	230	Thenius	Jahresber. üb. die Fortschr. d. Ch. 1861. 500.
Viridin	$C_{12}H_{19}N$	„	251	„	„ „
Chinolin	C_9H_7N	„	239—240	Runge	P. A. 31. 65. 513; 32. 308.
i-Chinolin	—	18—28°	237	Hoogewerf u. van Dorp	B. 16. 425.

Bestandtheile des Steinkohlentheers.

Name	Formel	Schmelzpunkt °C.	Siedep. °C.	Entdecker	Literatur
Chinaldin	$C_{10}H_9N$	flüssig	243	E. Jacobsen u. C. L. Reimer	B. 16. 1085.
Iridolin	$C_{10}H_9N$	„	255	—	—
Lepidin	$C_{10}H_9N$	„	257	Williams	J. pr. 69. 355.
Cryptidin	$C_{11}H_{11}N$	„	274	„	J. pr. 69. 355.
Tetracolin	$C_{12}H_{13}N$	„	290—295	C. Robinson und W.L. Goodwin	Transact. Royal Soc. Edinbgh.; 28.561; 29.265.
Pentacolin	$C_{13}H_{15}N$	„	305—310		
Hexacolin	$C_{14}H_{17}N$	„	325—330		
Heptacolin	$C_{15}H_{19}N$	„	345—350		
Octacolin	$C_{16}H_{21}N$	„	360—365		
Acridin	$C_{13}H_9N$	107°	über 360°	Graebe und Caro	B. 3. 746. J. pr. 2. 183.

Die Mengenverhältnisse, in denen diese Substanzen vorkommen, wechseln je nach der Temperatur der Destillation, der Beschaffenheit der angewandten Kohlensorte und der Herkunft des Theers.

Der Einfluss der Kohlensorte auf die Zusammensetzung des Theers ist sehr gross. Von deutschen Kohlen giebt z. B. die schlesische einen viel besseren Theer als die westphälische. Kohlen von Newcastle geben einen an Naphtalin und Anthracen reichen Theer, Kohlen von Wigan einen an Benzol und Phenol reichen. Der in den Gasfabriken übliche Zusatz von Boghead-Schiefer zur Erhöhung der Leuchtkraft lässt neben den werthvollen aromatischen Kohlenwasserstoffen in grösserer Menge solche aus der Fettreihe entstehen, die nur sehr schwer von jenen zu trennen sind. Deshalb gilt ein Theer, wenn der Kohle mehr als 5% Boghead-Schiefer beigemengt waren, als unbrauchbar für die Destillation.

Bei relativ niedriger Temperatur entstehen vorwiegend Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe C_nH_{2n+2}, der Aethylenreihe (Olefine) C_nH_{2n} und der Acetylenreihe C_nH_{2n-2}, während die aromatischen Kohlenwasserstoffe mehr zurücktreten. Die sauerstoffhaltigen Benzolderivate (Phenole etc.) sind komplizirter und enthalten fast stets Methyl- oder andere fette Gruppen, die entweder ein Wasserstoffatom des Kerns oder des Hydroxyls vertreten. Bei hoher Temperatur treten andere Gruppirungen ein, die Körper aus der Methanreihe verschwinden fast völlig, Olefine und Acetylene treten zurück und vorzüglich werden Derivate des Benzols gebildet, aus denen durch Einwirkung stärkerer Hitze Kohlenwasserstoffe mit mehreren Benzolkernen, wie Naphtalin, Anthracen, Phenanthren, Chrysen, Reten u. a. m. entstehen. Der Sauerstoff der Kohle wird zur Bildung von Phenolen, in erster Linie der Karbolsäure verwandt.

Am meisten wird die Zusammensetzung des Theers von seiner Herkunft beeinflusst.

Der Gastheer, eigentlicher Steinkohlentheer, enthält in seinen verschiedenen Fraktionen hauptsächlich folgende Bestandtheile:

(Tabelle siehe folgende Seite.)

Der Cokesofentheer entspricht im Wesentlichen dem Gastheer, wenn er bei hoher Temperatur, unterscheidet sich aber von ihm, wenn er bei niederer Temperatur gewonnen ist. Genauere Untersuchungen darüber hat Watson Smith (Soc. ch. J. 2. 403 u. 495; 3. 9 u. 64; 4. 451; Industries 1886. 162) angestellt.

Der Theer der Jameson-Oefen enthält kein Benzol, wenig Toluol und etwas mehr Xylole. Den Hauptbestandtheil bilden zwischen 250 und 350° siedende Paraffine; ausserdem finden sich grössere Mengen komplizirterer Phenole, während Karbolsäure fehlt. Der Jameson-Theer ist also verschieden vom Gastheer, offenbar in Folge seiner niedrigeren Entstehungstemperatur.

Wesentliche Bestandtheile des Gastheeres	Ungefähre Menge des Destillats	Durchschnittl. spez. Gew.	
Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe. Geringe Mengen von Basen und Phenolen. Schwefelkohlenstoff; sehr geringe Mengen von Fettkohlenwasserstoffen.	2 bis 3 %	0,900—0,925	im Vorlauf (von 80° an)
Toluol, Xylol, Cumol. Naphtalin (25 bis 30 %); Phenol (20 %).	2 bis 3 %	0,995—1,0	im Leichtöl (von 170° an)
Phenole (40 %), namentlich Kresole. Naphtalin (40 %) und höher siedende aromatische Kohlenwasserstoffe (Methylnaphtalin).	5 %	1,015—1,025	im Karbolöl (von 230° an)
Phenole (15 bis 20 %); hauptsächlich Kresole und Xylenole. Pyridin und Chinolinbasen (5 %). Naphtalin und andere feste aromatische Kohlenwasserstoffe (50 %). Flüssige aromatische Kohlenwasserstoffe (25 bis 30 %).	20 %	1,045—1,050	im Kreosotöl (von 250° an)
Phenole (2 bis 3 %). Anthracen (3 %), seine Hydrüre und Homologe. Phenanthren, Pyren, Fluoranthren, Karbazol, Acenaphten etc. Hauptmenge: Bisher unbekannte flüssige Kohlenwasserstoffe.	10 %	1,085—1,095	im Anthracenöl (von 280° an)

Der Theer aus Bienenkorböfen nähert sich dem Gastheer bereits mehr; er enthält neben wenig Benzol, Anilinbenzol, Naphtalin und Anthracen viel Phenole. Bei der Destillation giebt er:

Vorlauf	bis 170°	4,88 %
Mittelöl	„ 230	14,14
Schweröl	„ 270	9,99
Anthracenöl	—	22,65
Pech	—	43,41
Wasser und Verlust		4,93
		100,00 %.

Im Theer der Simon-Carvès-Oefen fand Lunge:

unter 120° :	6,2	Vol.-%	Wasser,
„ 120	1,6	„	Naphta,
„ 210	2,9	„	Oel,
„ 220	1,3	„	fast festes Naphtalin,
„ 230	0,5	„	fast festes Naphtalin,
„ 300	18,6	„	Naphtalin, Anthracen und Oele,
über 300	34,2	„	Rohanthracen mit wenig rothem Oel,
Rückstand	30,5	Gew.-%	vercoktes Pech mit Ammoniak gesättigt.

Der Theer aus den Coppée-Oefen steht dem Gastheer am nächsten (Lunge, Ch. Ind. 1887. 337). Die Destillation ergab:

Vorlauf bis 170°	6,55%
Leichtöl „ 230	10,54
Schweröl „ 270	7,62
Anthracenöl —	44,35
Pech —	30,55
Wasser und Verlust	0,39
	100,00%.

Der Generatortheer nähert sich dem Jameson-Theer. Watson Smith (a. a. O.) fand im Theer des Sutherland-Generators grössere Mengen von Paraffinen, Phenole, keine Karbolsäure, sehr wenig Benzol, kein Naphtalin und Anthracen. Die Destillation ergab:

	Vol.-%	Spez. Gew.
unter 230°	5,44	0,956
von 230° bis zum Erstarren der Destillate	14,48	0,990
beim Abkühlen erstarrende Destillate	10,40	0,996
Cokes	30,50	—
Wasser und Verlust	32,60	—

Im Hochofentheer fand Derselbe viel Paraffine, Phenole (23,1 Vol.-%) und Basen (11,09 Vol.-%). Die Phenole bestehen neben Karbolsäure namentlich aus m-Kresol, m-Xylenol, ps-Cumenol und Naphtolen („Neosot“ des Handels, Desinfektionsmittel). Naphtalin und Anthracen fehlen. Die basischen Bestandtheile enthalten etwas Anilin. Der Hochofentheer giebt bei der Destillation:

	Gew.-%	Spez. Gew.
unter 230° { Wasser	32,3	1,007
unter 230° { Oel	2,8	0,899
von 230 bis 300°	7,1	0,971
von 300° bis zum Erstarren des Oels	13,5	0,994
Erstarrende Oele (Paraffin)	17,3	0,987
Cokes	21,5	—
Verlust	5,5	—

Der Oelgastheer ist dem Steinkohlentheer durchaus ähnlich. Auch hier beeinflussen Vergasungstemperatur und Beschaffenheit des Ausgangsmaterials wesentlich die Quantität und Qualität des Theers. Liebermann und Burg (B. **11.** 723) erhielten beim Leiten hochsiedender Oele des Braunkohlentheers durch glühende Röhren unter heftiger Gasentwickelung ein dem Steinkohlentheer ähnliches Gemisch, enthaltend 4% Benzol und Toluol und 0,9% Rohanthracen. Atterberg (B. **11.** 1222) wies Aehnliches für den Holztheer nach. Letny (D. **229.** 353) fand, als er ein theeriges Kondensat von der Gasbereitung aus schweren Petroleumrückständen durch glühende Röhre schickte, ein dem Steinkohlentheer entsprechendes Produkt. Er wies neben etwas unverändertem Petroleum darin Benzol, Xylol, Naphtalin, Anthracen und Phenanthren nach. Rednew (D. **239.** 72) untersuchte 1881 den in der Gasfabrik zu Kasan bei der Fabrikation des Leuchtgases aus Petroleum gewonnenen Theer und fand darin 10 bis 12% Benzol und Toluol, sowie ca. 5% Naphtalin. Phenole waren nur in sehr geringer Menge zugegen.

Der Wassergastheer giebt nach Elliot aus den Fraktionen über 200° eine Anthracenausbeute von 2,68% vom Gewicht des Theers. Die flüssigen Bestandtheile dieses Theers sind wahrscheinlich identisch mit denen des Steinkohlentheers. Die Destillation ergab:

Temperaturen	Gewicht des Destillats	Beschaffenheit von 100 ccm Theer
von 80 bis 200°	9,2 g	2/3 Wasser 1/3 Oel
von 200 bis 270°	11,2 17,7	feste Masse Oel
von 270° bis zur Pechbildung . .	6,0 26,5	feste Masse Oel
letzte Fraktion	1,7 6,0	halbfeste Masse Oel
	78,3 g	

Theorie der Theerbildung. Die grosse Zahl chemischer Verbindungen im Steinkohlentheer beweist, dass der Prozess seiner Entstehung ein überaus komplizirter ist. Die Angaben Guimet's (C. r. **88.** 592), der in der Steinkohle keinen freien Kohlenstoff, wohl aber aromatische Verbindungen fand, veranlassten Baltzer (vergl. S. 55) zu der Annahme, dass die Kohle in der That nur aus aromatischen Verbindungen zusammengesetzt sei. Die Thatsache, dass der aus derselben entstehende Theer hauptsächlich aromatische Kohlenwasserstoffe enthält, scheint diese Annahme zu stützen, ist aber kein Beweis dafür, dass diese Substanzen sich in der Kohle fertig gebildet vorfinden; um so weniger, da wir jetzt die Bedingungen kennen, unter denen bei der trockenen Destillation aus Kohle ein Theer entsteht, der vorzugsweise Kohlenwasserstoffe der Fettreihe enthält (s. S. 437). Die Kondensation des Acetylens zu Benzol nach Berthelot

```
     CH                CH
HC         CH     HC        CH
           ||  =             |
HC         CH     HC        CH
     CH                CH
```

hat gezeigt, dass man aus Fettkörpern auf pyrogenem Wege zu Verbindungen der aromatischen Reihe gelangen kann. Umgekehrt zerfällt das Benzol bei gewisser Temperatur rückwärts in Acetylen. Sehr wahrscheinlich erklärt diese Synthese des Benzols seine Anwesenheit im Steinkohlentheer. Die Bildung der anderen im Theer vorkommenden aromatischen Kohlenwasserstoffe erklärt O. Jacobsen (B. **10.** 853) durch Mitwirkung von Allylen und Crotonylen:

```
                                  ↗CH  /CH   /CH
 ↗CH  /CH  /CH                       /    |   /
   /    | /   ;                    C    CH    CH↗ ;
 CH   CH   CH↗                     |
                                   CH3
     Benzol                            Toluol

↗CH /CH /CH          CH——CH /CH          ↗CH  CH——CH
           |         ||    /  ||               ||     ||
C    C    CH↗       →C    C   CH→         C——C      CH↗
|    |                |    |              |   |
CH3  CH3             CH3  CH3             CH3 CH3
  m-Xylol               p-Xylol              o-Xylol

                                                CH3
                                                 |
↗CH /CH /CH         ↗CH  /CH   CH↗        ↗CH  /C    CH↗
                      | /  ||   ||         | /  ||    |
C    C    CH↗        C   C——C              C    C——CH
|    |    |          |   |                 |    |
CH3  CH3  CH3        CH3 CH3  CH3          CH3  CH3

  Mesitylen            ps-Cumol             Hemellithol
```

R. Anschütz (B. 11. 1213) erklärt die Entstehung von Naphtalin, Anthracen und Phenanthren:

```
                     H
     CH              C             CH   CH
                                      C
HC       CH            CH     HC              CH
|                +              =   |                 + 2H;
HC       CH            CH     HC              CH
                                      C
     CH             CH            CH
  Benzol      2 Mol. Acetylen      Naphtalin
```

```
   CH   CH          CH             CH    CH    CH
       C                             C       C
HC          CH           CH     HC                    CH
|     |     |     +            =  |           |         |     + 2H;
HC          CH           CH     HC                    CH
       C                             C       C
   CH   CH          CH             CH    CH    CH
   Naphtalin    2 Mol. Acetylen        Anthracen
```

```
                                       H
     CH   CH                           C    CH
         C                                C
HC            CH                 CH            CH
|              |   +  CH   =     |             |        + 2H.
HC            CH      |          CH            C
         C            |                C            CH
     CH   CH          CH              CH   C
                  CH===CH                  HC      CH
   Naphtalin     2 Mol.                         CH
                Acetylen                    Phenanthren
```

Nach K. E. Schulze (A. 227. 143) entstehen als Produkte der trockenen Destillation zuerst Phenole, die dann durch weitere Hitze theils unter Wasserabspaltung zu höheren Kohlenwasserstoffen zusammentreten, theils zu niederen reduzirt werden. Diese Annahme stützt sich auf Krämer's Beobachtung, dass aus Phenolen auf pyrogenem Wege häufig aromatische Kohlenwasserstoffe entstehen (A. 189. 129); dagegen spricht die Thatsache, dass Phenole viel beständiger sind als aromatische Kohlenwasserstoffe, also z. B. die Bildung von Benzol aus Phenol wenig wahrscheinlich ist. (G. Krämer, bei H. Lunge, Ind. des Steinkohlentheers, 3. Aufl., 635.)

Krämer selbst verwirft auf Grund seiner mit Spilker, Eberhardt und Klotz ausgeführten Untersuchungen (B. 23. 84. 3169. 3269. 3276) die Annahme von der Bildung aromatischer Kohlenwasserstoffe aus Acetylen und seinen nächsten Kondensationsprodukten unter Wasserstoffaustritt und leitet sie, wenigstens die höheren, vom Cumaron und Styrol ab:

beim Durchgang der Dämpfe von Naphtalin und Cumaron durch glühende Röhren entstand Chrysen:

```
C6H4—C2H2 + C10H8  =  C6H4—C2H2 + H2O,
    \   /                 \   /
      O                   C10H6
Cumaron   Naphtalin      Chrysen
```

aus Cumaron und Benzol Phenanthren:

```
C6H4—C2H2 + C6H6  =  C6H4—C2H2 + H2O.
    \   /                \   /
      O                   C6H4
 Cumaron    Benzol     Phenanthren
```

Aus den Verbindungen des Styrols mit methylirten Benzolen resultiren durch pyrogene Kondensation Anthracen und dessen Homologe:

$$\underset{\text{Toluolstyrol}}{\begin{matrix} C_6H_5-CH-CH_2 \,.\, C_6H_5 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}} = \underset{\text{Anthracen}}{C_6H_4<^{CH}_{CH}>C_6H_4 + CH_4 + 2H,}$$

$$\underset{\text{m-Xylolstyrol}}{\begin{matrix} \quad 1 \qquad\quad 3 \\ C_6H_5-CH-CH_2 \,.\, C_6H_4 \,.\, CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}} = \underset{\text{Methylanthracen}}{C_6H_4<^{CH}_{CH}>C_6H_3 \,.\, CH_3 + CH_4 + 2H,}$$

$$\underset{\text{ps-Cumolstyrol}}{\begin{matrix} C_6H_5-CH-CH_2-C_6H_3(CH_3)_2 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}} = \underset{\text{Dimethylanthracen}}{C_6H_4<^{CH}_{CH}>C_6H_2(CH_3)_2 + CH_4 + 2H.}$$

Das Benzol selbst mit Styrol zu kombiniren, ist bisher nicht gelungen.

Diese Synthesen erklären das Vorkommen von Parallelreihen im Steinkohlentheer, wie sie durch das Anthracen und Phenanthren und ihre Derivate veranschaulicht sind. Das Cumaron und Styrol denkt sich Krämer durch Abbau aus gewissen Säuren (Cumarilsäure, Zimmtsäure) entstanden, die im Steinkohlentheer als Ammoniakverbindungen vorkommen mögen oder bereits in der Steinkohle fertig gebildet existiren.

Nach K. E. Schulze (B. **20.** 409) entstehen durch die pyrogenen Reaktionen bei Vergasung der Steinkohlen von den möglichen Isomeren hauptsächlich m-Verbindungen. Es finden sich nämlich im Steinkohlentheer:

m-Xylol als Hauptmenge, o-Xylol weniger,
1, 3, 5 Trimethylbenzol (3 m-Stellungen) als Hauptmenge,
1, 2, 3 und 1, 3, 4 Trimethylbenzol (je 1 m-Stellung) weniger,
1, 2, 3, 5 Tetramethylbenzol (3 m-Stellungen) als Hauptmenge,
1, 2, 4, 5 Tetramethylbenzol (2 m-Stellungen) weniger,
m-Kresol als Hauptmenge, o- und p-Kresol weniger,
1, 3, 5 Xylenol als Hauptmenge,
1, 2, 4 Xylenol weniger.

Der Prozess der Phenolbildung ist noch nicht genügend aufgeklärt, wahrscheinlich verläuft er nach der Gleichung:

$$3\,C_2H_2 + H_2O = C_6H_5OH + 2\,H$$

oder

$$C_6H_6 + H_2O = C_6H_5OH + 2H.$$

Die Thiophene dürften nach der von V. Meyer entdeckten Synthese aus Acetylen und Schwefel gebildet sein:

$$3\,C_2H_2 + S_2 = C_4H_4S + H_2S + C_2.$$

Die Bildung der Amine erklärt sich nach ihrer einfachsten allgemeinen Bildungsweise (Hofmann) aus Alkoholen, bezw. Phenolen und Ammoniak:

$$C_6H_5OH + NH_3 = C_6H_5NH_2 + H_2O.$$

Das Vorkommen von Cyanverbindungen endlich beruht auf der Bildung von Cyan aus Ammoniak und glühenden Kohlen.

Verwendung des rohen Steinkohlentheers.

Der Gebrauch des rohen Theers ist nur noch ein ganz geringer, weil er viel zu werthvolle Bestandtheile enthält, es daher vortheilhafter ist, diese zuerst abzuscheiden und aus dem rückständigen Pech durch Verdünnen mit billigen Schwerölen einen Theer zu regeneriren, der sich für viele Verwendungen oft besser eignet, als das rohe Produkt.

Doch dient dieses immerhin noch in gewissen Mengen:

1. Als Heizmaterial. Man verbrennt den Theer unter den Retorten der Gasfabriken in wechselnden Verhältnissen (W. Bäcker, J. Gasbel. **1886**. 338; Trewby, Soc. ch. J. 5. 563) mit Cokes gemischt. Man lässt den Theer unter die Oberfläche der Cokes in den Feuerraum laufen oder zerstäubt ihn mit Hülfe eines Luft- oder Dampfstroms. Vergl. den Abschnitt Heizung. Nach Dexter (J. Gaslight. **1886**. 1242) besitzt Steinkohlentheer fast den doppelten Brennwerth wie Cokes; L. T. Wrigth (Soc. ch. J. 5. 561) fand das Verdampfungsverhältniss zwischen Cokes aus Silkstone-Kohle und Gastheer nur wie 1 : 1,13; bei Retortenfeuerung mit Dampfinjektion verhielten sich Cokes zu Theer wie 1 : 1,17, beim blossen Eintropfen wie 1 : 1,24, also günstiger, als beim Verstäuben mit Dampf. Nach Körting (J. Gasbel. **1886**. 543) entsprechen 11 kg Theer in ihrem Wirkungswerth 12 kg Cokes.

Ueber die Verwendung in der Briketfabrikation vergl. S. 76 ff.

2. Zur Gasbereitung. Vor der Entwickelung der Steinkohlentheerindustrie, auch wohl später bei niedrigen Rohtheerpreisen ist häufig versucht worden, aus dem Theer Leuchtgas zu bereiten. Der Theer wurde dazu entweder durch glühende Röhren geschickt oder destillirt. Ueber den sogen. „Dinsmore"-Prozess s. S. 272.

3. Zum Anstrich von Baumaterial. Steine, Eisen, Holz erhalten durch einen Ueberzug von Steinkohlentheer grössere Widerstandsfähigkeit gegen äussere Einflüsse. Hier findet besonders der „regenerirte" Theer immer mehr Verwendung.

4. Für die Fabrikation von Dachpappe und Holzcement hat man früher ausserordentlich grosse Mengen Steinkohlentheer verwandt. (In Berlin noch im Jahre 1868 $^5/_6$ der Produktion der Berliner Gasanstalten [ca. 7500 Tons]). Der Steinkohlentheer wurde durch Abdampfen in offenen Pfannen von Wasser und flüchtigen Oelen befreit und zur Imprägnirung von Steinpappe angewendet. Der Verbrauch dafür ist aber sehr zurückgegangen.

5. Zur Russbereitung. Ein Gemisch von Gastheer, gelöschtem Kalk und Alaun (Newton, Engl. Pat. **1854**; D. **136**. 398) unter Luftabschluss in irdenen Tiegeln oder eisernen Cylindern erhitzt, liefert einen Russ, der je nach den Mengenverhältnissen der Bestandtheile alle Nuancen zwischen Braun und Grau annimmt. Eine genauere Beschreibung der Fabrikation der Schwärze liefern Nepp (Ch. Z. **1878**. 222.) und H. Köhler (Die Fabrikation des Russes und der Schwärze). Diese Fabrikation nimmt immer mehr ab.

6. Für Desinfektionszwecke. Die antiseptischen Eigenschaften des Steinkohlentheers sind seit lange bekannt und in Ausnützung. Man wendet sich aber mehr und mehr den viel wirksameren Theerölen statt des Rohmaterials zu. Besonders gebräuchlich waren Koch's Präparate (D. R. P. 14616, 18637) (Mischungen von Theer, Gyps, Sand, Kalk und Thonerdesilikaten) als insektenvertilgende Dünger, ferner Mc. Dougal's „Desinfecting powder" und Süvern's Desinfektionsmasse (100 Thle. gelöschter Kalk, 15 Thle. Gastheer, 15 Thle. Magnesiumchlorid).

Die chemisch-technische Prüfung des Rohtheers bezweckt die Bestimmung der bei der fabrikmässigen Destillation zu erhaltenden werthvollen Bestandtheile. Am besten destillirt man zu diesem Zwecke eine kleinere Portion Theer, wobei freilich die Resultate um so viel mehr von denen der Technik abweichen, je kleiner die angewandte Menge war. Daher soll man, um sicher zu gehen, nach Lunge wenigstens 300 bis 400 l destilliren. Um das bei Versuchen im Laboratorium leicht eintretende Uebersteigen des Retorteninhalts zu verhüten, verwendet Watson Smith (Soc. ch. J. **2.** 496) unverhältnissmässig grosse eiserne Retorten oder entwässert den Theer vor der Destillation, indem er ihn in einem bedeckten Becherglase längere Zeit in heissem Wasser stehen lässt und nach dem Erkalten das oben abgeschiedene Wasser abhebt. Die bei der Destillation in den verschiedenen Fraktionen erhaltenen Produkte werden gemessen bezw. gewogen und nach später zu beschreibenden Methoden auf das Ausbringen an werthvollen Substanzen geprüft.

Ein anderer Maassstab für die Güte eines Theers ist sein spez. Gew. Man nahm wenigstens bisher allgemein an, dass dasselbe ausschliesslich abhängig sei vom Gehalt an Benzol und leichten Oelen. H. Köhler (D. **270.** 233) hat aber gezeigt, dass es in erster Reihe bestimmt ist durch den Gehalt an freiem Kohlenstoff, dessen Kenntniss bis zu einem gewissen Grade eine Beurtheilung des Theers gestattet. So lange dieser Gehalt nicht beträchtlich über die Norm steigt, ist im Allgemeinen ein kohlenstoffärmerer Theer reicher an Benzol, als ein an freier Kohle reicher. Ist hingegen die Kohlezahl ungewöhnlich hoch, so ist unter allen Umständen auf eine schlechte Ausbeute an werthvollen Substanzen zu rechnen, während der Destillationsrückstand, das ziemlich geringwerthige Pech in grösserer Menge auftritt. Man kann daher sagen, dass das Pechrendement eines Theers seinen Verarbeitungswerth bestimmt. Die Menge des freien Kohlenstoffs schwankt nach Krämer (J. Gasbel. **1887.** 851) zwischen folgenden Zahlen, die für Theere aus dem Jahre 1886 gelten:

Gastheer der städtischen Anstalten von Berlin	15,2 %
„ „ Gasgesellschaft München	20,4
„ „ städtischen Anstalten von Dresden	20,6
„ „ „ „ „ Chemnitz	22,0
„ „ „ „ „ Leipzig	23,0
„ „ „ „ „ Hamburg	26,4
Cokestheer der Friedenshütte	8,0
„ des Porembaschachtes	8,2
„ der Friedenshoffnungshütte	10,0

Den Gehalt an freiem Kohlenstoff bestimmt man durch Extraktion des Theers entweder mit gleichen Theilen Toluol und Eisessig (Köhler) oder nach Krämer mit der 40fachen Menge Xylol. Genau ebenso ergiebt sich die Kohlezahl für Pech (mittelweiche Sorten enthalten 28 bis 30 % [Behrens. D. **208.** 368]). Aus diesen beiden Grössen lässt sich die Ausbeute an Pech leicht berechnen. Ist K die Kohlezahl des Pechs, k die des betreffenden Theers, so ist nach Köhler

$$K : 100 = k : x$$
$$x = \frac{100\,k}{K}.$$

Bei der Analyse fand Behrens den durch Extraktion erhaltenen freien Kohlenstoff zusammengesetzt:

	I	II
Kohlenstoff	90,836	91,120 %
Wasserstoff	3,058	3,129
Asche	0,398	0,872

Eine Methode zur Prüfung des „präparirten Theers“ mit Bestimmung des spez. Gew., der Viskosität und des Gehalts an flüchtigen Bestandtheilen giebt Lunge (Angew. Ch. **1894.** 449) an.

Transport. Zur Ueberführung des Theers aus den Gasanstalten in die Destillationen bedient man sich in England, Holland und anderen wasserreichen Gegenden häufig eiserner Kanalboote, in Deutschland grosser eiserner Cisternenwagen von 10 t Tragfähigkeit, seltener hölzerner Fässer. Aus diesen Transport-

behältern wird der Theer mittelst Dampfpumpe in überdeckte Gruben oder hochgelegene eiserne Reservoirs geschafft, von wo er durch seinen eigenen Druck direkt der Destillationsblase zufliessen kann.

Verarbeitung. Zur Zerlegung des Theers in seine einzelnen Bestandtheile und zur Reinigung derselben unterwirft man ihn mehrfachen Destillationen aus geeigneten Gefässen, Destillirblasen, über freiem Feuer oder durch Einleiten von überhitztem Wasserdampf. Die Destillationsgefässe sind meist schmiedeeiserne Kessel von verschiedener Form, meist stehende Cylinder mit nach innen gewölbtem Boden und nach aussen gewölbtem Deckel; auch liegende Blasen, cylindrisch oder von Kasten- oder Kofferform kommen wohl vor.

Die erste Destillation dient zunächst nur zur Trennung von den nicht flüchtigen Bestandtheilen, die als Pech zurückbleiben, und einer vorläufigen Zerlegung der Destillate.

Vorbedingung für den ruhigen Verlauf dieser Destillation ist die Befreiung des Theers von dem grössten Theile seines Wassergehaltes und groben Verunreinigungen.

Die Entwässerung, welche dem heftigen Stossen und leichten Uebersteigen bei der Destillation vorzubeugen hat, lässt sich in gewissem Grade durch Abheben des spezifisch leichteren Wassers nach längerem Stehen oder gelindem Anwärmen des Theers erreichen. Auch hat man dafür eigene Apparate konstruirt, wie Kunath's Theerscheider (D. R. P. 15255), dessen Wirkung auf der Ausbreitung des Theers über grosse Ueberlaufrinnen beruht. Am rationellsten erreicht man den Zweck bei Beginn der Destillation in der Blase selbst, aus der man das bei langsamer Erwärmung nach oben steigende Wasser durch einen Hahn seitlich abzieht. Eine hierfür geeignete Vorrichtung wird weiter unten beschrieben.

Eine viel verbreitete Form einer einfachen Theerblase, wie sie von der Maschinenfabrik von Paul Schütze in Oggersheim ausgeführt wird[1]), zeigt Fig. 305. Dieselbe hat 3,2 m Höhe, 2,8 m Durchmesser, ca. 19700 l Inhalt und entspricht ungefähr einer Füllung von 15000 kg Theer. Die Blase ist versehen mit einem Dampfabzug *a*, Füllhahn *b* zum Einpumpen des Theers, einem Rohre *c* für das Thermometer, das mit Eisen- oder besser mit Kupferfeilspähnen umgeben und durch eine Schutzkappe c' von oben bedeckt wird, endlich mit einem Ventil *d*. Die Figur zeigt das Lefelmann'sche Ventil, welches sehr billig ist und Probenahme gestattet; dasselbe ist in der Nebenfigur *A* vergrössert gezeichnet. Es besteht aus dem Rohr d', welches durch die in einem Charnier bewegliche und durch ein Plättchen Pappe oder Asbest auf ihrer Sitzfläche abgedichtete Klappe d'' geschlossen wird. Rohr d' taucht in die Blase etwas unter das Niveau, bis zu dem man abzutreiben pflegt, also bei der Arbeit auf Hartpech tiefer als bei der auf Weichpech. Es ist gut, das Rohr nicht tiefer als nothwendig hinabzuführen, weil die Wirkung des Ventils um so unsicherer wird, je länger der Weg ist, den die Flüssigkeit bei schädlichem Ueberdruck steigen muss. Steigt bei der Destillation die Flüssigkeit über, so wird sie durch den das Ventil umgebenden Trichter aufgefangen und durch

[1]) Zeichnung und Beschreibung dieses und des nächstfolgenden Apparates verdanke ich der Freundlichkeit des Herrn Julius Marx. B.

Rohr d''' abgeleitet. Will man eine Probe nehmen, so öffnet man die Klappe, taucht einen Stab ein und lässt die Probe auf eine kalte Eisenplatte fallen; aus der Art, wie der Tropfen fällt, wie die Probe auf der Platte und am Stabe erkaltet, erkennt man den Zustand des Blaseninhalts. Ein Gewicht d^{IV} belastet das Ventil.

Die Blase ruht auf einem vielfach durchbrochenen Schutzgewölbe, welches den Boden derselben vor der direkten Berührung durch die Stichflamme schützt, eine möglichst grosse Ausnutzung des Brennstoffes gestattet und zugleich für den Nothfall eine raschere Abkühlung ermöglicht, als das sonst viel verwandte geschlossene Schutzgewölbe. Das durchbrochene Gewölbe vertheilt die Flamme vielfach und lässt,

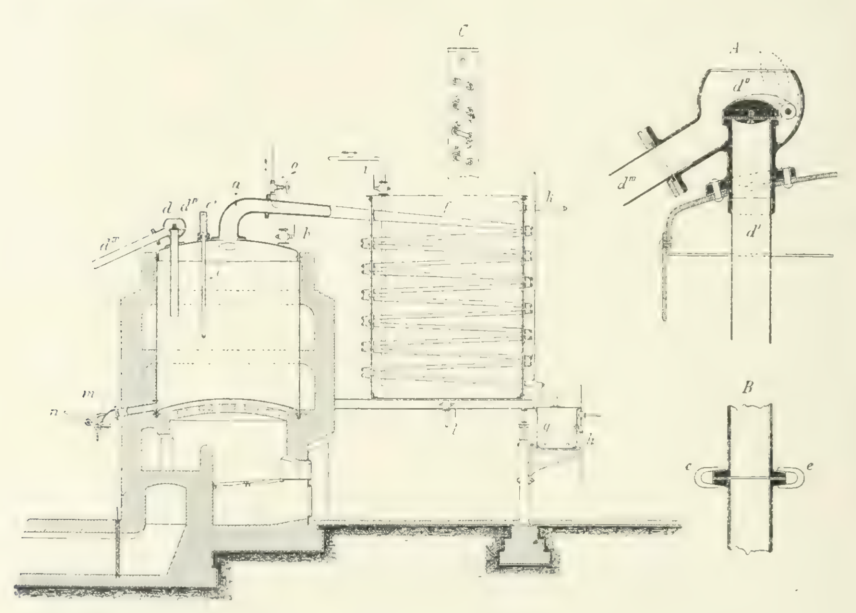


Fig. 305. Theerblase mit direkter Feuerung.

da es nicht mit Rauchzügen verbunden ist, doch nur strahlende Wärme durch, kühlt sich auch rascher ab und gestattet reichlicheren Austausch der kalten und heissen Gase, wie ein geschlossenes Gewölbe. Der gewöhnliche Planrost ist oft sehr engspaltig, um die Verwendung billigerer Kohlen zu ermöglichen.

Zur Verbindung der Rohrleitungen bedient man sich vielfach des „Zwingen“- oder „Klammer“verschlusses. Diese Art, die Flanschen an einander zu schliessen, zeigt die Nebenfigur *B*. Man biegt einfach ein Stück Flacheisen so zusammen, dass der Zwischenraum zwischen den Schenkeln vorne etwas weiter ist, als die Dicke zweier Flanschen sammt Packung, während die Schenkel nach hinten allmälig näher zusammenkommen, so dass hinten die Weite geringer wird, als die Dicke der beiden Flanschen. Diese Zwinge *e* wird mit dem Hammer auf die Flanschen getrieben, so dass sie zu sitzen kommt, wie die Zeichnung es darstellt; man treibt deren auf, so viele nothwendig erscheinen. Es empfiehlt sich, die Flanschen am Umfange etwas dünner zu halten,

als am Rohre. Diese Verbindungsart kann vom ungeübtesten Arbeiter jeder Zeit und ohne besondere Werkzeuge hergestellt und gelöst werden, kann sich aber mit einem Schraubenverschlusse an Güte nicht messen.

Die aus der Blase übergehenden Dämpfe werden durch den Kühler *f* geleitet und dort verdichtet. Um einen Kühler auf die einfachste Art herzustellen, nimmt man einen Kasten aus Holz oder Blech und macht in zwei gegenüberliegende Wände desselben Löcher, durch die man Röhren steckt. Die Löcher der einen Kastenwand müssen tiefer sitzen, als die der anderen, um den Verbindungsrohren Gefälle zu geben. Indem man die Enden dieser Rohre durch Bogenrohre ausserhalb des Kastens mit einander verbindet, erhält man eine Art Schlange. Für den Fall einer Verstopfung der Schlange versieht man die Bogenrohre mit eingeschraubten Stopfen, die sich leicht herausnehmen lassen und gestatten, die Rohre mit einer Eisenstange durchzustossen. Nebenfigur *C* giebt ein Bruchstück der Stirnwand eines solchen Kühlers nebst der schematischen Darstellung der Rohrverbindungen.

Aus dem Kühler läuft das Destillat in einen Kasten *g*. Derselbe hat mehrere Oeffnungen, vermittelst deren man das Destillat vertheilen kann. Einige derselben befinden sich nahe am Boden, andere etwas unterhalb des oberen Randes. Ein Heber *h* ist etwa in der Mitte des Kastens eingesetzt und trägt an seinem höchsten Punkte ein ganz enges Röhrchen, welches über den obersten Rand von *g* hinausragt und die Verbindung mit der äusseren Luft herstellt, so dass *h* nie als Saugheber wirken kann.

Wird nun der Blaseninhalt abgetrieben, so gehen zuerst Wasser und leichte Oele über; man verschliesst die unteren Abflüsse von *g* und versieht den Kasten mit ein wenig Wasser. Die Leichtöle sammeln sich dann auf dem Wasser und laufen durch eine der oberen Oeffnungen ab, während das Wasser durch den Heber fliesst. Dieser ist durch das aufgesetzte Luftröhrchen verhindert, zu saugen und Leichtöl nachzuziehen, kann daher reichlich bemessen werden, so dass er sicher alles Wasser verschluckt, das etwa kommen kann. (Diese Heberanordnung ist für die Giesserei und Maschinenfabrik Oggersheim, Paul Schütze in Oggersheim [Pfalz], unter Musterschutz gestellt.) Wenn die übergehenden Oele in Wasser unterzusinken beginnen, öffnet man eine der unteren Oeffnungen in *g* und lässt erst das Wasser, dann das Schweröl, resp. die später kommenden, höher siedenden Destillate ab.

Zu Anfang der Destillation muss gut gekühlt werden, für welchen Zweck ein Wasserleitungsrohr *i* nahe dem Boden in den Kühlkasten mündet, der oben einen Ablauf oder Ueberlauf *k* hat; ausserdem ist es zweckmässig, einen Hahn oder Spund *l* am Boden zur Entleerung anzubringen. Später stellt man den Kühlwasserzufluss ab und lässt das Wasser warm werden. Das muss rechtzeitig geschehen, weil sonst das spätere Destillat in den Kühlröhren erstarrt und sie verschliesst, was Sprengung der Blase und Feuersbrunst verursachen kann. Diese erstarrenden Destillate müssen so warm abfliessen, dass sie auch im Kasten noch leicht rauchen, sonst erstarren sie beim Weiterleiten zu früh. Der Kasten *g* ist deshalb bedeckt, doch kann man den Vordertheil des Deckels abheben. So lange die Leichtöle übergehen, kann man statt dieses Deckeltheiles eine Glasscheibe auflegen.

Wenn die Destillation bis zum Ablassen des Pechs vorgeschritten ist, öffnet man das Ablassventil *m*. Dasselbe besteht aus einer Klappe, die durch einen langen Hebel *n* gegen den Flansch des Auslaufstutzens gepresst wird; zur völligen Dichtung genügt es, vor jeder Füllung eine Pappscheibe zwischenzulegen. Hat man scharf angedrückt, so lässt man die Klinke in den ausgezahnten Rohrtheil einschnappen und der Hebel sitzt dann ganz fest. Im geöffneten Zustande nehmen Klappe, Hebel und Klinke die punktirte Stellung ein. — Man schont die Blase sehr, wenn man nicht völlig ablässt, sondern stets etwas Pech auf dem Boden zurückbehält. Doch muss man dann noch warm frisch füllen, denn wenn das Pech erstarrt, kommt die frische Füllung auf den Pechgrund und dann wird leicht der Blasenboden glühend, ehe das Pech wieder aufgelöst ist.

Das in den Dampfabzug *a* mündende Dampfventil *o* endlich gestattet, wo Dampf zur Verfügung steht, nach Beendigung der Destillation Dampf durch die Schlange zu blasen, damit man sicher sein kann, dass die Rohrleitungen überall durchlässig sind. Man gebraucht diese Vorsicht wohl auch vor Beginn einer neuen Destillation. Wo kein Dampf vorhanden ist, wird statt des Ventils mit Rohransatz in das Abgangsrohr der Blase ein Loch gebohrt, in das ein Stopfen oder eine Schraube passt. In dieses Loch setzt man einen Trichter, der das Eingiessen von heissem Wasser gestattet, so dass man nach dessen Herausfliessen den Zustand der Schlange beurtheilen kann.

Eine für die Destillation mit überhitztem Dampfe eingerichtete Blase, ebenfalls in der Ausführung von Paul Schütze in Oggersheim, giebt Fig. 306 wieder. Diese Anlage enthält Einrichtungen aus verschiedenen Betrieben und soll die Vortheile der einzelnen Anlagen zu einem Gesammtbilde vereinigen. Dieselbe setzt sich zusammen aus der Dampfüberhitzungsvorrichtung *A*, der Blase *B* mit Patenthelm *C*, Uebersteigventil *D* und Scheideheber *E*, dem Kühler *F* und der Trenn- und Vertheilungseinrichtung *G*. Die Theerblase ist der vorigen entsprechend, jedoch der Helm ist anders gestaltet. Derselbe ist aus Guss- oder Schmiedeeisen und oben mit einer Platte als Abschluss versehen, so dass er zugleich als Mannloch dient. Das Abgangsrohr für die Dämpfe ist schräg abwärts angesetzt und erlaubt so einen leichten Abzug der Destillate. Im Uebrigen kann der Helm in folgenden zwei Formen ausgebildet werden: entweder enthält er im Innern eine rundum laufende Rinne, die an der Wand gegenüber dem Rohrabgange höher liegt und zum Abgangsrohre Fall hat, so dass sie alles sich an der Helmwand verdichtende auffängt und abfliessen lässt, oder man gestaltet, wie die Figur zeigt, statt die Rinne in den Helm zu legen und dessen Querschnitt zu verengen, den Helm über der Rinne weiter, so dass die letztere den Uebergang vom weiteren Obertheil zum engeren Untertheil des Helms bildet. Auch hiedurch wird alles, was sich im Helm verdichtet, aufgefangen und ins Abzugsrohr übergeleitet, so dass möglichst wenig in die Blase zurücktropfen kann. Denn jeder solche Tropfen verursacht, besonders im Anfange, ein Ueberschäumen und vermehrt so eine etwaige Neigung zum Uebersteigen des Blaseninhalts.

Der Helm enthält ferner ein Thermometerrohr *a*, während ein zweites *b* sich im Innern der Blase befindet. Von diesen beiden Thermometern zeigt das erste annähernd die Wärme der übergehenden

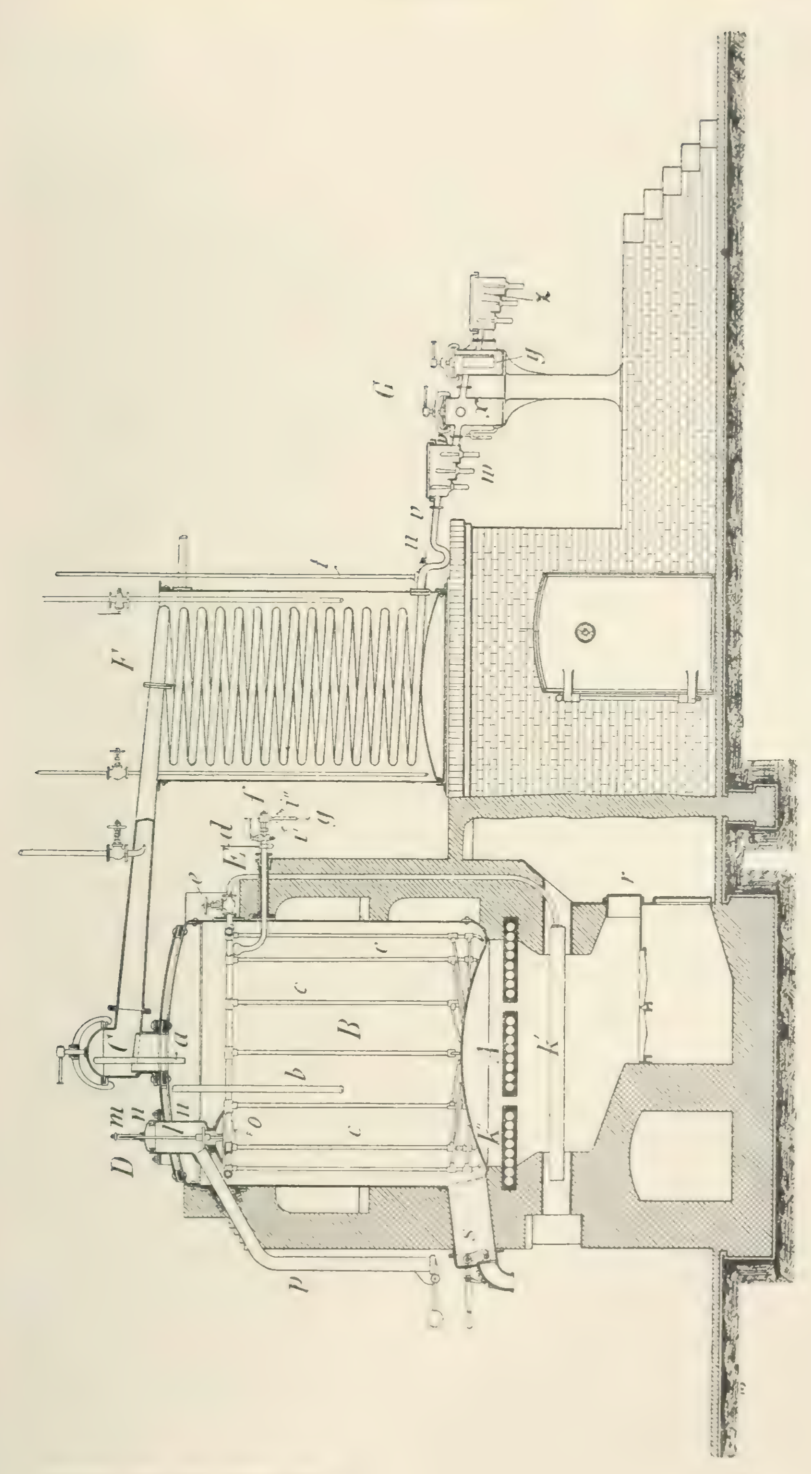


Fig. 306. Theerblase mit Dampfheizung.

Dämpfe, das zweite die des Blaseninhalts an; der Unterschied zwischen beiden bietet ein Hülfsmittel zur Erkennung des Fortgangs der Destillation und des Zustandes des Blaseninhalts.

Der seitlich in der Blasenwand mittelst einer Stopfbüchse dicht, aber drehbar befestigte Scheideheber E besteht aus einem Rohr, das vorn einen Hahn, dahinter einen Hebel d trägt und innen aufwärts gebogen ist. Wird die Blase beschickt, so lässt man die Füllung je nach der Theersorte verschieden hoch, jedoch nicht über die Höhe des Scheidehebers einfliessen. Das Erreichen dieses Niveaus erkennt man, indem man bei offenem Hahn den inneren Schenkel des Hebers wagrecht legt, und das lässt sich leicht erzielen, weil aussen der Hebel d dem inneren Schenkel immer parallel gerichtet ist. Sobald die Beschickung diese Höhe erreicht, tritt durch den offenen Hahn etwas Theer aus, man stellt das Theereinpumpen ab und dreht die innere Biegung des Hebers wieder nach oben. Während nun der Theer warm wird, steigt das Wasser leichter auf, als im dicken kalten Theer; es sammelt sich als oberste Schicht und wird in Folge der Ausdehnung des warmen Blaseninhalts, besonders bei wasserreichen Theeren, oft schon von oben in die Biegung hinein- und durch den Scheideheber herauslaufen. Sobald kein Wasser mehr läuft, senkt man die innere Mündung des Hebers durch Drehen desselben um kleine Winkel so lange, bis Theer zu laufen beginnt, und stellt dann rasch die innere Mündung wieder aufwärts. Indem man diese Operation bei fortschreitender Erwärmung wiederholt ausführt, kann man in einfacher und bequemer Weise die Entwässerung des Theers durchführen. Auf die äussere Mündung des Hebers ist mit leichter Reibung ein Mundstück f geschoben, welches während der Drehung des Hebers fest zu halten oder an der Blasenmauer dauernd so zu befestigen ist, dass seine Mündung stets abwärts gerichtet ist. In der oberen Hälfte dieses Mundstücks befindet sich eine falsche Wand g, welche verhindert, dass beim Auslaufen etwas zurück- und herausspritzt, und so eine Stopfbüchse oder ein Gelenk unnöthig macht. Denn die Zwischenwand lässt nur Spritzer durch, die in den Kanal i' hinablaufen, während die Hauptmasse durch den Kanal i'' fliesst; unten an der Mündung vereinigt sich dann alles wieder und kann beliebig abgeleitet werden.

Wenn die Blase gefüllt ist, wird zunächst wie gewöhnlich über der Rostfeuerung destillirt; wenn dann die hochsiedenden Destillate kommen, kann deren Destillation durch die Einführung überhitzten Dampfes beschleunigt werden. Dadurch wird zugleich die Blase geschont, indem die Dampfeinleitungsröhren cc in Folge ihrer Stellung den Boden reinblasen und die Cokesbildung dort hintanhalten, was zugleich auch eine bessere Ausnützung des Brennstoffs ermöglicht. — Die Anordnungsart der Dampfüberhitzer k' und k'' macht ein Schutzgewölbe überflüssig und bewirkt, dass nur der untere Ueberhitzer stärker von der Feuerung leidet, dieser aber wegen der eigenthümlichen Einmauerung sehr leicht ausgewechselt werden kann; wie aus der Zeichnung ersichtlich, sind zwei Mauerkasten so eingefügt, dass nur die Einlage derselben herausgenommen zu werden braucht, um den Ueberhitzer zu vertauschen, ein Aufbrechen der Einmauerung umgangen werden kann. Der Dampf wird durch ein Ventil abgesperrt und geregelt, das sich vor dem oberen Ueberhitzer k'' befindet, ein zweites e

ist unmittelbar vor dem Kessel in einem Mauerkasten angebracht, welches den Dampf sofort abzusperren gestattet, wenn das einmal durch irgend einen Vorfall plötzlich notwendig werden sollte. Dieses Ventil muss ganz aus Eisen sein und hält nie völlig dicht, weil es glühend wird. Daher ist es mit langer Ventilstange oder abnehmbarem Schlüssel zu versehen. Die Heissdampfleitung vom unteren Ueberhitzer k' zur Blase liegt im Mauerwerk neben den Rauchzügen und ist so vor Wärmeverlust möglichst geschützt.

Das Uebersteigventil D, das zugleich als Sicherheitsventil dient, befindet sich unter dem Deckel der Blase, wodurch erreicht wird, dass der Blaseninhalt, wenn er übersteigen will, einerseits hier einen bequemeren Ausweg findet, als durch Helm und Schlange, andererseits nicht schon im Ventil erstarren kann. Es besteht aus einer Platte, die mit einem Ring aus Asbestpappe unterlegt werden kann, und durch einen eisernen Stab l angedrückt wird. Stab l wird in der Blechröhre m geführt, die an dem Blechkasten n befestigt ist und dieser steht in einem Verschlusse aus Sand, Weichpech oder einer leicht schmelzbaren Legirung. Da l nicht ganz bis zum oberen geschlossenen Ende von m reicht, kann sich das Ventil etwas für sich heben und bei wachsendem Druck etwas Dampf auslassen; erst bei noch stärkerem Drucke oder wenn aufsteigender Theer den Schwimmer o hebt, öffnet es sich ganz und lässt den Theer durch das Abführungsrohr p ausfliessen. Der überfliessende Theer öffnet durch sein Gewicht die leichtbeschwerte Klappe am unteren Ende von p und kann beliebig fortgeleitet werden. Da das sich öffnende Ventil seine Blechkappe schon hebt ehe das Uebersteigen des Theers lebhaft geworden ist, kann ein aufmerksamer Arbeiter die bis dahin verfliessende halbe bis ganze Minute zu Vorsichtsmassregeln ausnutzen; noch sicherer wird das erreicht, wenn die Blechkappe mit einer elektrischen Glocke in Verbindung steht.

Um die in solchem kritischen Moment erforderliche rasche Abkühlung der Blase zu ermöglichen, befindet sich an der Blasenwand ein kleiner Vorbau aus Mauerwerk oder Gussplatten mit gewölbter Decke, dessen eiserne Thüre (oder Fall- resp. Rollthüre) durch Auslösung eines Gewichtes oder einer Feder zum selbstthätigen Schluss gebracht werden kann. Zugleich mit dem Ausrücken des Hebels, der die Auslösung besorgt, wird ein Dampfhahn geöffnet, der oberhalb der Feuerthüre r Dampf ins Feuer lässt und es so rasch löscht, zugleich auch die Blase kühlt; ebenso füllt sich der Raum vor der Feuerung mit Dampf, wodurch ein Uebergreifen der Entzündung nach aussen verhütet wird. Zugleich mit dem Dampfhahn öffnet sich dann noch ein Wasserhahn und bespült den Raum zwischen dem Blasendeckel und einem darüber befindlichen Deckblech, wodurch die Blase schnell gekühlt und das Uebersteigen fast sofort gedämpft wird. Dieses Deckblech wird an die überstehenden Theile des Blasendeckels angeschlossen und erzeugt so über diesem eine sehr gut isolirende stehende Luftschicht; oft wird auch noch Wärmeschutzmasse auf das Deckelblech gebreitet.

Der Kühler F enthält eine Schlange von 50 bis 100 m Länge, je nachdem rascher oder langsamer abgetrieben werden soll. Er ist ferner mit Wasserleitung versehen, damit man anfangs bei den leichten Oelen sehr stark kühlen kann, und mit Dampfleitung zum raschen An-

wärmen des Wassers für den Fall einer Verstopfung der Schlange. Bei der Destillation mit überhitztem Dampf wird eine viel weitere und längere Schlange erfordert, als ohne dies, weil man den Dampf mit ziemlich warmem Wasser verdichten muss. Sonst kann man auch durch Einspritzwasser den Dampf verdichten oder den Kühler ganz heiss werden lassen und zur Verdichtung von Dampf und Destillat einen besonderen Einspritzkühler einschalten.

Hinter dem Kühler befindet sich wieder eine Krümmung im Abflussrohr, welche die unverdichtbaren Gase zwingt, durch Rohr t zu entweichen, dann gelangt das Destillat zu den Vertheilungs- und Trennvorrichtungen. Ein oberhalb der Krümmung befindlicher Stopfen u gestattet die Einführung eines Drahtes zur Reinigung der Kühlschlange; von hier aus kann auch, wenn ohne Dampf destillirt wird, die Schlange vor und nach jeder Destillation mit Dampf rein geblasen werden.

Die nun folgenden Trenn- und Vertheilungsvorrichtungen G dienen dazu, eine Scheidung der Destillate nach Leicht- und Schwerölen, sowie eine Trennung der ersteren von dem mit übergegangenen Wasser und eine Vertheilung in verschiedene Behälter und Reservoirs zu ermöglichen. Die auf der Figur angegebenen Apparate für diesen Zweck sind ein Vertheiler für die Schweröle w, ein Wasserabscheider x, Schaugefäss y und Vertheiler z. Die Vertheiler finden sich hier als einfache Rippenvertheiler, eine feinere Form derselben soll weiter unten bei der Leichtölanlage dargestellt werden. An das Kühlrohr ist bei v ein Rohrstück so angeflanscht, dass die ganze Vorrichtung senkrecht zu stehen kommt. An die untere Rohrwand sind mehrere (hier drei) konische Hälse angegossen, die mit einfachen Holzstäben oder eingedrehten eisernen Stopfen verschlossen werden können, zu welchem Zwecke die obere Rohrwand durchbrochen ist. Soll nun das Destillat zu den folgenden Apparaten für die Leichtöle fliessen, so bleiben die Hälse in w verstopft und die Flüssigkeit läuft wie durch ein geschlossenes Rohrstück weiter, zieht man aber einen Stopfen, so läuft das Destillat durch den freigewordenen Hals und in die damit verbundene Rohrleitung oder Vorlage. Um ein Hinausschiessen der Flüssigkeit über die Halsöffnung zu verhindern, trägt dieselbe an ihrer hinteren tieferen Seite eine halbkreisförmige Rippe. Oben trägt der Vertheiler eine umlaufende Rinne, die mit Wasser, Glycerin oder Schweröl gefüllt ist; eine Blechhaube schliesst das ganze luftdicht nach aussen ab. Durch Schaugläser an den Seiten und im Deckel der Haube kann man die Vorgänge im Innern des Vertheilers beobachten.

Der Wasserabscheider x enthält einen Heber, dem durch ein Luftröhrchen die Kraft, als Saugheber zu wirken, genommen ist und der innen bis nahe an den Boden des Gefässes reicht. Die obere Biegung des Hebers liegt ein wenig tiefer. als der Ausfluss aus x, so dass das leichte Oel sich hier auf dem Wasser sammelt und durch das Ablaufrohr nach y fliesst, dass Wasser aber durch den Heber entfernt wird. Bei der Neueinstellung wird der Wasserabscheider mit Wasser etwa halb gefüllt, damit kein Leichtöl austreten kann; später bleibt das Wasser von einer Destillation zur andern darin. Sobald man durch die einander gegenüber stehenden Schaugläser des Wasserabscheiders bemerkt, dass die Oeltropfen im Wasser untersinken wollen, oder dass Naphtalinschuppen dasselbe trüben, zieht man einen der

Stopfen im Rippenvertheiler w, stellt so den Zufluss zum Wasserabscheider ab und leitet die Schweröle anderwärts hin ab. Von x aus gelangen die Leichtöle nach dem Schaugefäss y, welches auf jeder Seite ein von oben bis unten ziemlich weit reichendes Schauglas enthält und durch eine von oben bis fast an den Boden reichende Wand in zwei Theile zerlegt wird. Die eintretenden Leichtöle fliessen unter dieser Wand durch nach dem Auslauf und ermöglichen so, an einem in y eingesetzten Aräometer mit Thermometer ihr spez. Gew. in jedem Augenblick festzustellen und sie durch den folgenden Rippenvertheiler z je nach ihrer Dichte in Fraktionen zu theilen und verschiedenen Vorlagen zuzuleiten [1]).

Das Ablassventil s schliesst die Blase dicht an der Wand ab, so dass der Theer resp. das Pech nicht im Stutzen erstarren kann, der hier den Ablauf für den Destillationsrückstand bildet. War der Theer unrein, so muss man durch Vorsetzen eines Rosts oder gelochten Blechs vor das Ablassventil die etwa vorhandenen Holz- oder Cokesstückchen am Eintritt in dasselbe hindern. Dem wird besser dadurch vorgebeugt, dass man ein Sieb vor die Theerpumpe oder einen Siebkorb vor den Einfüllhahn setzt.

Geheizt wird meist mit Steinkohle: Braunkohle kann nur für die Vorlauf- und Leichtölperiode gebraucht werden. Der Verbrauch an Heizmaterial richtet sich hauptsächlich nach der Konstruktion der Blasen und der Art der Destillation. Nach Köhler erforderten stehende Blasen von 1½ t Füllung bis zum Schluss der Destillation bei gleichbleibendem Drucke 15 bis 20 % vom Gewicht des verarbeiteten Theers an Steinkohle. Liegende Blasen von 5 t Füllung verbrauchten nur 8 bis 10 %.

Ueber die zur Destillation erforderliche Zeit giebt folgende Tabelle nach Köhler Auskunft:

Destillations-Periode	Blase von 15 t		Blase von 25 t	
	Gew. Druck Stunden	Vakuum Stunden	Gew. Druck Stunden	Vakuum Stunden
Vorlauf	28	28	30	30
Leichtöl	2	2	2	2
Karbolöl	2½	1½	3	2
Kreosotöl	4	2	7	2½
Anthracenöl	2½	1	4	1½
Zusammen . .	39	34½	46	38

[1]) Die oben beschriebenen Schaugefässe, Rippenvertheiler, Scheideheber, Uebersteigventil, Patenthelm, Ablassventilhahn, sowie die Anordnung der Ueberhitzer sind Eigenthum der Giesserei und Maschinenfabrik Oggersheim Paul Schütze in Oggersheim (Pfalz).

Lunge giebt an:

Füllung der Blase kg	Vorlauf- \ Leichtöl- / Periode Stunden	Zusammen Stunden
6 000	7	10
6 500	14	31—32
10 000	—	14
18 000	—	52
22 000	16	28—30
20—25 000	—	36
40—50 000	—	36—42

Wie die Grösse der einzelnen Fraktionen je nach der Herkunft des Theers und der Art der Destillation wechselt, zeigen folgende, von Köhler gesammelte Zahlenangaben:

<table>
<tr><th></th><th>Deutsche Theere[1]
%</th><th>Süddeutsche Theere[2]
%</th><th>Norddeutsche Theere[2]
%</th><th>Pariser Theer[3]
%</th><th>Englische Theere[4]
%</th><th>Londoner Theer[5]
%</th><th>Londoner Theer[5]
%</th><th>Lancashire Theer[6]
%</th></tr>
<tr><td>Ammoniakwasser</td><td>—</td><td>2,5</td><td>5,6</td><td>—</td><td>4,0</td><td>4,6</td><td>2,00</td><td>2,2</td></tr>
<tr><td>Vorlauf</td><td rowspan="2">5—8</td><td>3,0</td><td>2,6</td><td rowspan="2">1,8—2,0</td><td>1,5</td><td>1,5</td><td>1,66</td><td>2,2</td></tr>
<tr><td>Leichtöl</td><td rowspan="2">8,0</td><td>2,8</td><td>1,5</td><td>1,16</td><td>1,62</td><td rowspan="2">10,6</td></tr>
<tr><td>Karbolöl</td><td rowspan="2">25—30</td><td>4,5</td><td rowspan="2">24—26</td><td rowspan="2">22,0</td><td rowspan="2">14,16</td><td rowspan="2">15,70</td></tr>
<tr><td>Kreosotöl</td><td>15,5</td><td>15,5</td><td>7,6</td></tr>
<tr><td>Anthracenöl</td><td>8—10</td><td>10,0</td><td>9,5</td><td>9,5—10,0</td><td>4,0</td><td>15,8</td><td>20,73</td><td>16,9</td></tr>
<tr><td>Pech</td><td>50—55</td><td>60,0</td><td>56,0</td><td>65—66</td><td>67,0</td><td>60,00</td><td>56,29</td><td>60,5</td></tr>
<tr><td>Verlust</td><td>—</td><td>1,0</td><td>2,5</td><td>—</td><td>—</td><td>2,78</td><td>2,00</td><td>—</td></tr>
</table>

Behandlung und Reinigung der einzelnen Destillate.

I. Der Vorlauf, auch „leichte Naphta" oder „Essenz" genannt, enthält neben den leichtest flüchtigen Bestandtheilen des Theers wechselnde Mengen mit übergerissener, schwerer flüchtiger Bestandtheile. So finden wir hier neben Benzol und allen seinen Homologen auch merkliche Mengen von Phenolen, Naphtalin, Anilin und anderen flüchtigen Basen, ausserdem eine Reihe von Bestandtheilen, die als Verunreinigungen angesehen werden und daher möglichst entfernt werden müssen, als Methanhomologe, Olefine, Schwefelkohlenstoff, Nitrile, Iso-Nitrile, Aldehyde und Ketone, Aethylalkohol, Mercaptane, Pyrrol, Thiophen, Furan. Biehringer (D. **276.** 78) hat im rohen Vorlauf 57,3 % Schwefelkohlenstoff und 7,49 % Nitrile bestimmt.

[1]) Häussermann, Industrie der Theerfarbstoffe. 12.
[2]) H. Köhler, Steinkohlentheer (Breslau 1893), 33.
[3]) Wurtz, Mat. col. art. 18.
[4]) Chemistry by writers of eminence. **1.** 50.
[5]) Boulton, cit. nach Lunge.
[6]) W. Smith, ebenda.

Die Werthbestimmung des Vorlaufs geschieht durch eine Probedestillation mit darauf folgender Rektifikation des flüchtigeren Theiles. Davis giebt als Durchschnitt für englische Rohnaphta folgende Zahlen für die Grösse der einzelnen Fraktionen:

Spez. Gew.	100°	110°	120°	140°	170°	200°
0,905	2	14	33	57	80	92 Vol.-%

und verlangt von einem guten Vorlauf bis 100° die Abgabe von mindestens 10 Vol.-% und bei Rektifikation des bis 130° übergegangenen Theiles bis 100° die Abgabe von mindestens 25 Vol.-%.

Der Vorlauf wird vor der Rektifikation einer chemischen Reinigung unterzogen durch Behandlung mit Säuren und Alkalien, zuweilen auch mit oxydirenden Mitteln. Man verfährt so, dass erst die Phenole und dann die Basen gebunden werden. Zu diesem Zwecke wird die Naphta mit Natronlauge von 15 bis 20° Bé., deren Menge durch einen vorherigen Versuch ungefähr festgestellt ist, in passenden Gefässen, den „Luftmischern", durchgerührt. Die alkalische Phenollösung setzt sich in der Ruhe ab und kann durch Abziehen von dem darüber liegenden Oel getrennt werden. Letzteres wird in demselben Gefässe mit konzentrirter Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) mehrmals behandelt. Die Säure löst die Basen und befreit die werthvollen aromatischen Kohlenwasserstoffe von fast allen Verunreinigungen. Beim Absitzen sammelt sie sich am Boden als schwere theerartige Masse. Die Wirkung der Schwefelsäure sollte nach allgemeiner Annahme darin bestehen, dass sie ausser den Basen auch Thiophene, Fettkohlenwasserstoffe und vor allem die „Brandharze" entfernt. Nach Krämer und Spilker (B. 23. 3169) verlaufen die Vorgänge der Schwefelsäurewaschung derart, dass die Schwefelsäure kondensirend wirkt; sie führt die Kohlenwasserstoffbildner Cumaron und Inden (vergl. S. 441) in ihre harzartigen p-Verbindungen über und vereinigt das Styrol mit den vorhandenen Methylbenzolen zu molekularen Verbindungen, die in dem Kohlenwasserstoffgemisch gelöst bleiben. Die Schwefelsäure belädt sich mit den anderen harzigen Körpern und den Sulfosäuren und sinkt als schwere Schicht zu Boden. Auf die Behandlung mit Schwefelsäure folgt eine Waschung mit Wasser.

Der Verlust durch die Schwefelsäurereinigung beträgt bis zu 12 %. Zur Verminderung desselben ist eine ganze Anzahl von Mischapparaten konstruirt, auch von H. Hirzel (D. R. P. 34315.) ein Verfahren angegeben worden, die chemische Reinigung gleich bei der Destillation vorzunehmen, indem man die Dämpfe der Oele mit den Chemikalien in Form eines feinen Staubregens innig vermischt.

Die mit Lauge und Säure behandelte Naphta wird entweder zur weiteren Reinigung sofort mit Dampf destillirt, oder vorher noch einer Fraktionirung über freiem Feuer unterworfen. Letzteres ist vorzuziehen weil es hellere Destillate liefert. Für diese Destillation bedient man sich auch der Rohbenzolblase. Die Fraktionen müssen je nach den gewünschten Endprodukten verschieden gewählt werden. Um z. B. sogen. 90 %iges Benzol darzustellen, werden drei Fraktionen aufgefangen, bis 110°, 140° und 170°. Arbeitet man auf 50 %iges Benzol, so genügen zwei Fraktionen, bis 140° und 170°. Lunge erzielte bei der Destillation nach letzterer Art in Volumprozenten:

Rohmaterial	Destillat bis 140° (erstes Produkt)	Destillat bis 170° (zweites Produkt)	Blasenrückstand
Reiner Vorlauf	60—61	15—17	20—22
Leichtölnaphta	30—33	—	—
Gemisch von beiden . .	48—52	22—26	—

Darauf folgt die Rektifikation mit Dampf, die bei dem Leichtöl näher besprochen werden soll.

II. Das Leichtöl, wie oben angegeben die zweite Fraktion bildend, enthält immer noch etwas Benzol, ziemlich viel Toluol und grössere Mengen von den Homologen beider; daneben Phenole, Naphtalin und eine Anzahl von indifferenten Oelen, wie sie im Schweröl vorherrschen. Das Leichtöl hat das mittlere spez. Gew. 0,975. Es beginnt bei 95° (bei eingetauchtem Thermometer) zu sieden, nennenswerthe Mengen gehen aber erst bei bedeutend höherer Temperatur über.

Leichtöl des Handels ist um so werthvoller, je mehr flüchtige Bestandtheile es enthält. Gutes Leichtöl soll nichts oder sehr wenig unter 120° abgeben; die Hauptmenge soll bis etwa 170° übergehen. Ein kleiner Theil des gewonnenen Produkts findet ohne weitere Reinigung Verwendung, z. B. als Beleuchtungsmittel, zur Verdünnung des Schweröls, zur Verflüssigung des Pechs für präparirten Theer, als Firniss etc.; die weitaus grössere Menge wird aber rektifizirt.

Diese erste Rektifikation hat noch nicht den Zweck, reine Handelsprodukte zu erzeugen, sondern nur den, einerseits die leicht flüchtigen Bestandtheile, die eigentlich noch zum Vorlauf gehören, andererseits die schweren Oele abzuscheiden, die keine Ausbeute an Benzol oder Benzolhomologen mehr versprechen. Diese werden dann besser dem Karbolöl beigegeben. Es werden also bei der Rektifikation des Leichtöls gewöhnlich drei Fraktionen aufgefangen, deren Grenzen sich nicht festlegen lassen.

Nach Wurtz (Dict. de Chimie, I. 1633) behandelt man die zwischen 150 und 200° übergehende Hauptfraktion des Steinkohlentheers (ungefähr unserem Leichtöl entsprechend) auf folgende Weise:

Erste Rektifikation:

a) Fraktion bis 120°, kommt zur entsprechenden Fraktion des Vorlaufs (des bis 150° erhaltenen Hauptdestillates).
b) Fraktion von 120 bis 190°, kommt zur chemischen Reinigung mit Säure und Lauge (s. Vorlauf), dann zur zweiten Rektifikation.
c) Rückstand (über 190°) geht zum Schweröl.

Zweite Rektifikation (der chemisch gereinigten Fraktion b).

a) Produkt bis 120°, enthält Benzol und Toluol, kommt zu den entsprechenden Produkten aus Vorlauf.
b) Produkt von 120 bis 127° giebt Benzin Nr. 1 zur Fleckenreinigung.
c) „ „ 127 „ 140° „ „ „ 2.
d) „ „ 140 „ 150° „ „ „ 3.
e) Rückstand, kommt zum Schweröl.

Rektifikation mit Dampf.

Die letzte Rektifikation der leichten Theeröle geschieht in allen Fällen mit direktem oder indirektem Dampf. Häufig heizt man erst mit indirektem und zum Schluss der Operation mit direktem Dampfe, weil letzterer viel höher siedende Bestandtheile mitreisst, als seiner eigenen Temperatur entsprechen. Daher sind die Leichtölblasen in der Regel mit Einrichtungen für beide Heizmethoden versehen und besitzen stets Vorrichtungen zur Partialkondensation oder Dephlegmation, um eine bessere Trennung der Endprodukte zu erzielen. Lunge beschreibt eine in grösseren Fabriken Englands gebräuchliche Blase (Fig. 307). *a* ist die Blase selbst, aus Kesselblech zusammengenietet,

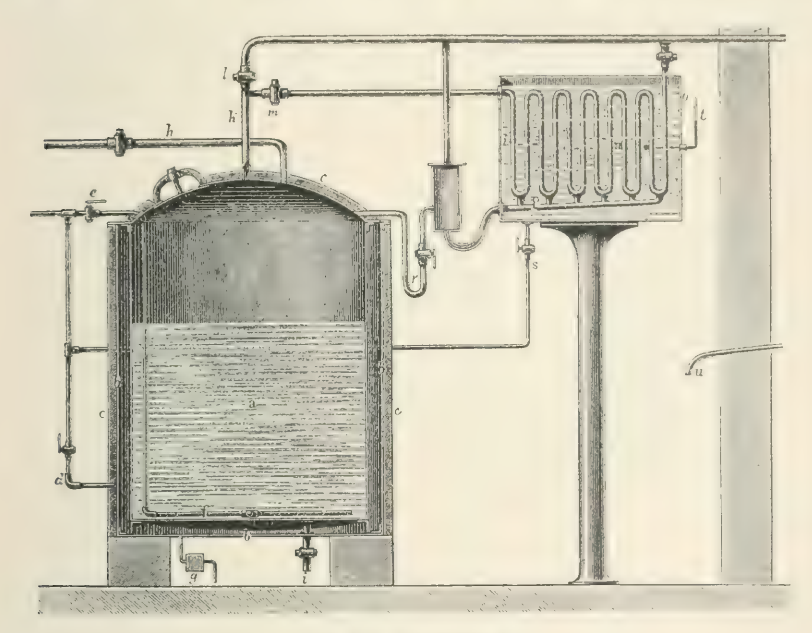


Fig. 307. Leichtölblase.

cylindrisch, mit flachem Boden und gewölbter Decke. *bb* ist ein schmiedeeiserner Mantel, der Seiten und Boden umschliesst, *cc* eine schlecht leitende Einhüllung beliebiger Art zur Verhütung von Wärmeverlusten. Zur Einführung des Dampfes dienen die Hahnen *d* und *e*, von denen *d* den Raum zwischen Mantel und Blase, *e* das Innere mittelst der gelochten Schlange *f* heizt, *g* ist ein Kondensationswasserableiter für den Dampf aus *e*. Das Rohr *h* dient zum Speisen der Blase mit Rohbenzol, *i* zum Ablassen des Rückstandes, *k* zum Ableiten der Dämpfe. Letzteres Rohr kommunizirt durch den Hahn *l* direkt mit der ausserhalb des Lokales aufgestellten Kühlschlange, oder, wenn *l* geschlossen und *m* geöffnet ist, zuerst mit dem aus Blei- oder Eisenröhren bestehenden Dephlegmator (Kondenser) *nn*. Letzterer befindet sich in dem mit Wasser gefüllten Gefässe *o*. Die sich in *nn* kondensirende Flüssigkeit sammelt sich im Rohr *p* und fliesst durch Sammelgefäss *q*, und das, einen hydraulischen Verschluss bildende, Schwanenhalsrohr *r*

mit Hahn zurück in die Blase. *q* sendet einen Zweig in das Hauptdampfrohr, aber die Biegungen der Röhren verhindern den Dampf, direkt von *a* nach *q* und mithin in die Kühlschlange zu streichen. Durch das Dampfrohr *s* kann man das Wasser in *o* beliebig erwärmen, was nach den Angaben des Thermometers *t* regulirt wird. *u* ist das in das Lokal zurückkehrende unterste Ende der Kühlschlange.

Zur Trennung der Destillate arbeitet man zunächst nur mit indirektem Dampf, der die flüchtigsten Produkte austreibt; jedoch geht gleich zu Anfang neben dem Benzol etwas Toluol über. Da von dem Handelsbenzol oder Benzin bestimmte Eigenschaften gefordert werden und das gewonnene erste Produkt möglichst reines Benzol sein soll, erreicht man dieses durch Anwendung der partiellen Kondensation. Hiezu dient der in dem Bottich *o* erwärmte Kondensator *nn*. Man zwingt, durch Schliessung des Hahnes *l* und Oeffnung von *m*, die durch *k* ankommenden Dämpfe, in *n* einzuströmen, während man mittelst des

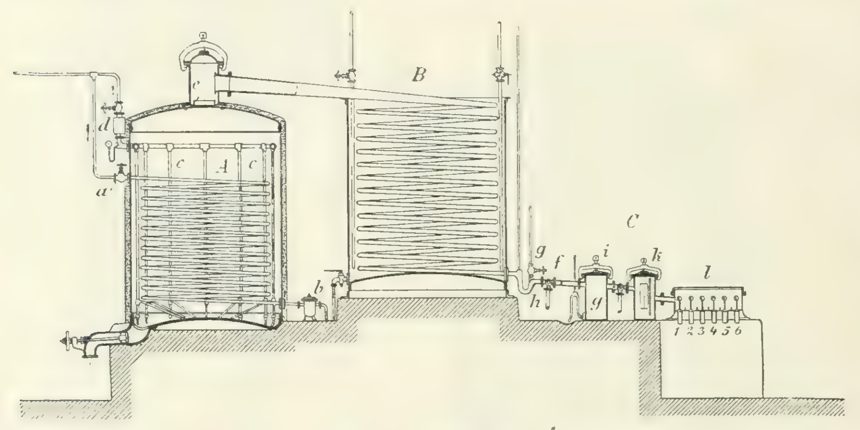


Fig. 308. Leichtölblase.

Dampfhahnes *s* das Wasser von *o* auf die hinreichende Temperatur erwärmt, die möglichst konstant zu halten ist. Was sich in *n* kondensirt, fliesst durch *r* nach *a* zurück; es wird fast nur Toluol und sehr wenig Benzol sein.

Eine Leichtölblase anderer Form zeigt Fig. 308 nach der Konstruktion der Giesserei und Maschinenfabrik Paul Schütze in Oggersheim[1]). Die Blase *A* von 2,6 m Höhe, 1,9 m Durchmesser und ca. 7000 l Inhalt wird entweder eingemauert oder, wie hier dargestellt, mit Wärmeschutzmasse belegt. Die darin liegende Schlange für den indirekten Dampf wird durch Ventil *a* gespeist und endigt mit ihrem anderen Ende in den Kondenstopf *b*. Die Rohre für den direkten Dampf *cc* sind so angeordnet, dass sie den Boden reinblasen; der Dampf kann überhitzt sein, jedenfalls muss er vor dem Eintritt in die Blase getrocknet werden, wozu der Wasserabscheider *d* eingeschaltet ist. Vor *d* sitzt das Ventil, welches die Einblaseröhren speist, dahinter ein Manometer. Mit je höherem Dampfdruck man destilliren kann, je später

[1]) Nach freundlicher Mittheilung durch Herrn Julius Marx.

man also den direkten Dampf anwendet, desto weniger aus demselben kondensirtes Wasser hat man aus den Destillaten abzuscheiden.

Die Blase ist, wie die Theerblase Fig. 306, mit einem Patenthelm ausgestattet, welcher ebenfalls eine Rinne *e* enthält; dieselbe befindet sich hier aber unter dem Abzugsrohr und fängt alles an den Helmwänden sich kondensirende auf, um diese Flüssigkeit in 2 bis 4 dickeren Strahlen in die Blase zurückfliessen zu lassen. Auch durch die eigenthümlich trompetenartige Form der Abzugsöffnung wird das Ueberreissen im Helm kondensirter Antheile erschwert, so dass hier der Helm selbst dephlegmirend wirkt und entweder eine raschere Destillation oder bessere vorläufige Trennung (Rohfraktionirung) ermöglicht.

Kühler *B* ist wie der bei der Theerblase, Fig. 306, beschriebene eingerichtet. Auch die dort vorhandenen Trennvorrichtungen können für Leichtöl dienen. Hier sind sie unter *C* in einer anderen Form angeordnet.

An die Kühlschlange schliesst zunächst der Dreiweghahn *f*, mit dessen Hülfe das Destillat nach Bedarf auch vor dem Eintritt in den Wasserabscheider abgelassen werden kann; auch steht er mit der Dampfleitung *g* in Verbindung, wodurch ein Reinblasen der Leitungen mit Dampf ermöglicht wird. Die Dampfleitung ist seitlich angesetzt, so dass man senkrecht einen Stopfen *h* für die mechanische Reinigung vermittelst Durchstossens anbringen kann. An den Dreiweghahn schliessen Wasserabscheider *i* und Schaugefäss *k*, wie S. 452 beschrieben, dann ein Rippenvertheiler *l* verbesserter Einrichtung, der besonders auf die Verhütung von Verlusten durch Verdunstung hin konstruirt ist. Derselbe bildet ein viereckiges oder ovales Gefäss mit — hier 6 — Rippenabtheilungen, von denen jede trichterartig ausgestaltet ist und am Boden einen Hahn trägt, durch dessen Oeffnung das Destillat abgeleitet wird. Die Hahnen werden durch nach aussen gedichteten Hebelverschluss bewegt; Hahn und Verschluss sind Spezialität der konstruirenden Firma. Der Vertheilerkasten ist durch einen Deckel mit Glycerinverschluss versehen, der nicht geöffnet zu werden braucht, so dass jede Verdunstung hier ausgeschlossen ist. Zur Beobachtung können Schaugläser angebracht werden.

Die Rektifikation wird in der Regel so geleitet, dass folgende drei Fraktionen entstehen, die zugleich Handelsartikel bilden und die beigefügten Bedingungen erfüllen müssen:

	Ergiebt Destillat bei				Spez. Gew. bei 15°
	100° %	120° %	130° %	160° %	
90%iges Benzol	90	—	—	—	0,885
50%iges Benzol	50	90	—	—	0,880
Solvent-Naphta	—	—	20	90	0,875

Oefters wird zwischen den Fraktionen „50%iges Benzol“ und „Solvent-Naphta“ noch eine vierte Fraktion, die „Karburirnaphta“ aufgefangen, die wesentlich aus Xylol bestehen dürfte. Der Name „Solvent-Naphta“

(Auflösungsnaphta) rührt daher, dass diese Fraktion zum Auflösen des Kautschuks bei der Herstellung wasserdichter Stoffe dient. Neuerdings wird sie vielfach zur Anthracenreinigung (s. unten) benutzt. Sie enthält neben Xylolen namentlich Trimethylbenzole und ausserdem eine Reihe anderer, noch nicht hinlänglich bekannter Verbindungen.

Die weitere Behandlung dieser Handelsprodukte zur Gewinnung reiner Kohlenwasserstoffe geschieht in mit Dephlegmation arbeitenden Kolonnenapparaten, wie sie ähnlich bei der Rektifikation des Alkohols Anwendung finden (vergl. Bd. III). Der erste, der diese Idee in die Praxis einführte, war Coupier (Bull. Mulh. **1866**. 260; D. **181**. 385). Seit dieser Zeit ist eine grosse Zahl nach dem gleichen Prinzip konstruirter Apparate vorgeschlagen worden, von denen der von Désiré Savalle (Appareils et procédés nouveaux de Distillation. Paris 1876; D. **223**. 615) heute wohl die ausgedehnteste Anwendung erfährt.

Bereits Coupier erhielt fast völlig reine Kohlenwasserstoffe, wie das Diagramm Fig. 309 zeigt. 100 l eines von 62 bis 150° siedenden Rohbenzols (d. i. 50%iges Benzol) gaben:

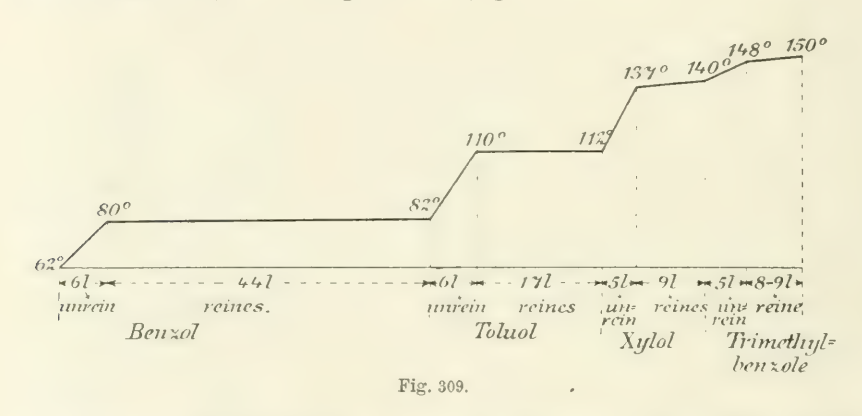


Fig. 309.

Einen Kolonnenapparat von C. Heckmann in Berlin versinnlicht Fig. 310 in der Ansicht. Die Blase ist ein liegender Cylinder *A* mit Mannloch, Ein- und Ablasshahnen, Luft- und Dampfventilen, Niveauglas und Kondensationstopf. Aus der Blase treten die Dämpfe in die Kolonne *B*, die eine grosse Zahl von Böden (bis zu 44) enthält; jeder Boden trägt eine von der stündlichen Leistung abhängige Anzahl von Glocken absolut gleicher Grösse, welche so befestigt sind, dass die freien Dampfdurchgänge und die für den Rücklauf bestimmten Querschnitte überall gleich sind. Die aus der Kolonne tretenden Dämpfe durchströmen den Kondensator *C* von unten nach oben, um dann in den Kühler *D* zu treten. Dieser besteht gewöhnlich aus einem Bündel enger Rohre, die aussen von kaltem Wasser umgeben sind. Aus dem Kühler tritt die kondensirte Flüssigkeit in den Auslauf *E*, der aus einem inneren Rohr mit Skala und kleiner Oeffnung, aus welcher die rektifizirte Flüssigkeit abfliesst, und einem äusseren Schutzrohr mit Deckel besteht. Die Höhe des Flüssigkeitsstandes im inneren Rohr erlaubt einen ziemlich genauen Schluss auf die stündlich abfliessende Menge.

Eine etwas andere Form der einfachen Kolonne in der Konstruktion der Giesserei und Maschinenfabrik Paul Schütze in Oggers-

heim zeigt Fig. 311 im Durchschnitt. In der Blase A liegt die Heizschlange a', deren Dampfspannung das Manometer a'' angiebt, während das Kondenswasser durch Stellung des Hahns a''' abgelassen wird. Die Dämpfe entweichen durch den Stutzen B nach der Kolonne C, ein Thermometer b' im Stutzen B giebt die Temperatur der Dämpfe an, der Ansatz b'' innerhalb B erschwert das Mitreissen von Flüssigkeit. Die Dämpfe durchziehen die sämmtlichen Siebteller der Kolonne und gelangen durch Rohr D nach dem Rückflusskühler E, dessen Wasser durch F zu- und durch G abfliesst. Ein Thermometer bei g' misst die Temperatur, mit der das Wasser den Rückflusskühler verlässt, ein Hahn unterhalb g' regelt die Geschwindigkeit des Wasserdurchflusses. Durch einen Dreiweghahn f' kann das Wasser aus E abgelassen werden. Der Rückflusskühler E verdichtet die bei der bestimmten Temperatur noch nicht flüchtigen Antheile und lässt sie durch das Zwischenstück H und Rohr h' in die Kolonne zurückfliessen; Hahn h'' gestattet hier die Probenahme. Die leichter flüchtigen Theile gehen durch Röhre J zum Kühler K und aus diesem dann verdichtet durch das Schaugefäss (Eprouvette, Spielgefäss, Schauglocke) L, wo ein Aräometer l' spielt, durch l'' nach den Korbflaschen, Fässern oder sonstigen Behältern; durch Hahn l''' kann man auch die Flüssigkeit aus der Kühlerschlange direkt abfliessen lassen.

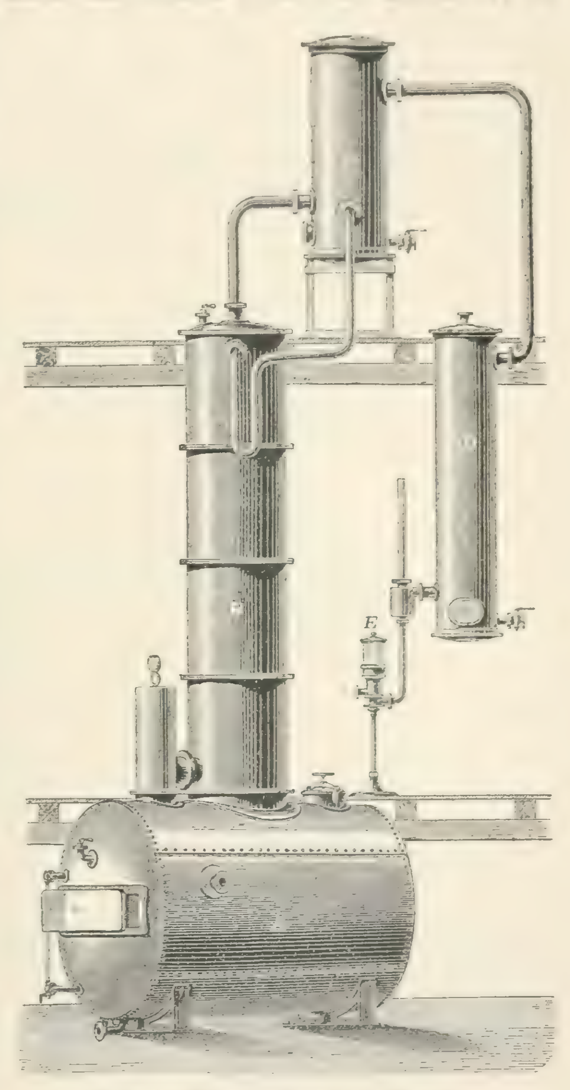


Fig. 310. Kolonnenapparat. Ansicht.

Durch wiederholtes Fraktioniren mit Hülfe der beschriebenen Apparate gelingt es, aus den Handelsbenzolen und der Solvent-Naphta die reinen Kohlenwasserstoffe zu isoliren. Bezüglich der Ausbeute führt

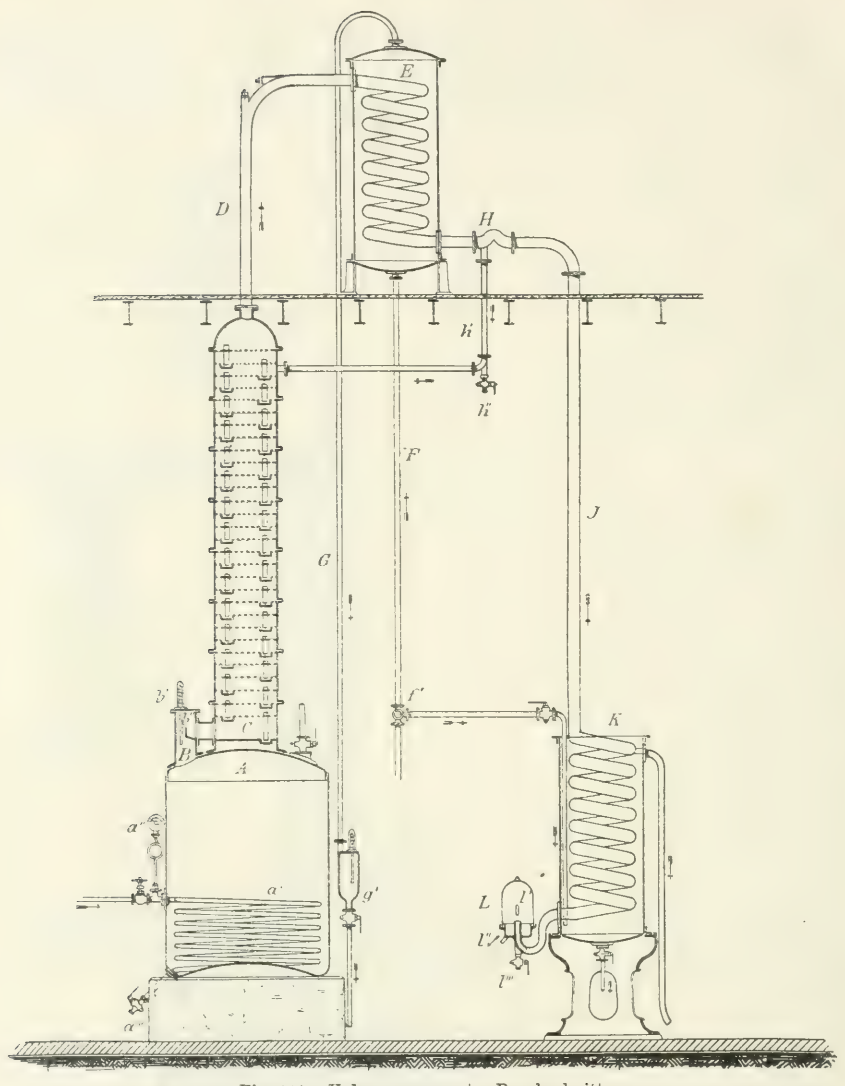


Fig. 311. Kolonnenapparat. Durchschnitt.

G. Schultz folgende mit einer Rektifikationskolonne erhaltenen Resultate an:

	Aus 50%igem Benzol	Aus 90%igem Benzol
Vorlauf bis 81°	5—10 %	10—17 %
Reines Benzol	30—40	65—75
Benzol für Roth	5	10
Reines Toluol	35—40	2—4 (Toluol und Xylole zusammen)
Xylole	5—8	

Der Vorlauf bis 81° enthält nicht nitrirbare Kohlenwassesstoffe (vorwiegend aus der Fettreihe) und Schwefelkohlenstoff; Benzol für Roth ist ein Gemisch von Benzol und Toluol.

Die technische Prüfung der Handelsbenzole erstreckt sich auf die Feststellung des spez. Gew., fraktionierte Destillation, Nitrirungsprobe, sowie die Bestimmung des Reinigungsverlustes und des Gehalts an Schwefelkohlenstoff.

Die Bestimmung des spez. Gew. geschieht nach den allgemein üblichen Methoden.

Die fraktionirte Destillation[1]) soll den Nachweis führen, dass in dem betreffenden Handelsbenzol wirklich 50 resp. 90% bis 100° flüchtiger Bestandtheile

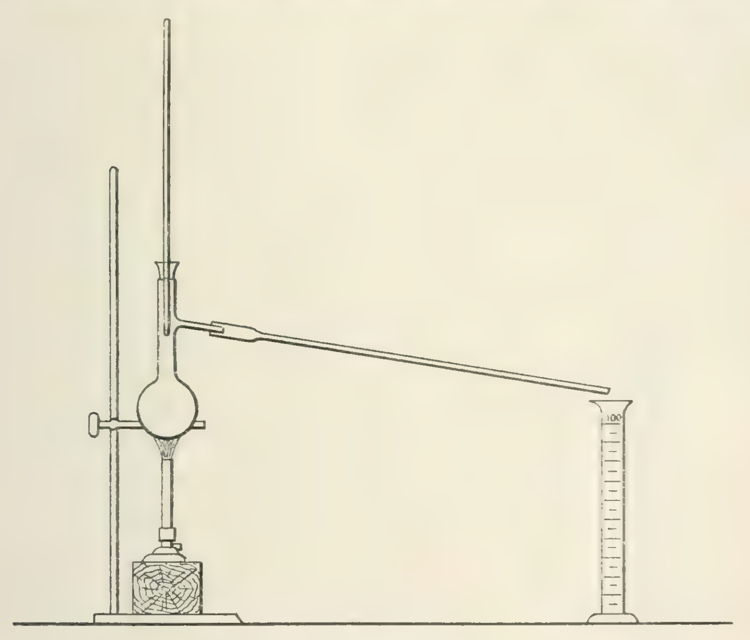


Fig. 311a. Benzolfraktionirapparat.

enthalten sind. Sie wird in Deutschland allgemein so ausgeführt, dass man genau 100 cc Rohbenzol aus einem trockenen Destillirkölbchen fraktioniert (vergl. Fig. 311a). Das Thermometer ist so eingesetzt, dass der obere Rand des Quecksilbergefässes genau mit dem unteren des Ansatzrohres abschneidet. Nun wird vorsichtig erhitzt und die Temperatur, bei welcher der erste Tropfen übergeht, abgelesen. Die Destillation muss so geleitet werden, dass stets nur einzelne Tropfen, nie ein Flüssigkeitsstrahl, übergehen. Entweder von 5 zu 5° oder von 10 zu 10 cc der übergegangenen Menge liest man das entsprechende Volumen resp. die Temperatur ab. Die übergegangenen cc zeigen direkt die bei der abgelesenen Temperatur flüchtigen Volumprozente des Rohbenzols an.

Folgende Tabelle zeigt den Verlauf einer solchen Destillation bei 90-, 50- und 30%igem Benzol des Handels:

---

[1]) Vergl. hierzu: Regnault, A. ch. **68**. 409; W. W. Staveley, Ch. N. **43**; 70; Allen, Commerc. Org. Anal. 2. Aufl. **2**. 496; G. Lunge, Ch. Ind. **1883**. 150. Bannow, Ch. Ind. **1886**. 328; Mendelejeff, Soc. ch. J. **2**. 371; Kreis, A. **224**. 259; G. Krämer, Ch. Ind. **1887**. 123; Martin Ekenberg, Ch.-Z. **1892**. 958.

	Beginn	85°	90°	95°	100°	105°	115°	120°	Spez. Gew.
90%ig . .	82	20	72	84	90	95	98	—	0,882
50%ig . .	88	—	5	30	50	64	81	94	0,880
30%ig . .	—	—	2	12	30	42	82	90	0,875

Das englische Verfahren, aus Retorten mit eingetauchtem Thermometer zu destilliren, ist weniger genau als das deutsche. Der Siedepunkt des Benzols schwankt je nach Form und Material des Destillationsgefässes, nach Neigung und Weite des Kühlrohrs, nach der Schnelligkeit des Ablesens etc. innerhalb ziemlich weiter Grenzen. Nur durch grosse Sorgfalt bei der Destillation und Benutzung immer des gleichen Apparates und derselben Arbeitsweise gelingt es, wenigstens relativ genaue Resultate zu erhalten.

In Frankreich konstruirte Regnault auf Veranlassung der Regierung für die Zollbehörden den folgenden sogen. Normalapparat, den wir nach Lunge reproduziren: *A* (Fig. 312) ist eine cylindrische Retorte von Kupferblech mit Tubulus *a* und dem gekrümmten Glasrohr *b c*. Letzteres passt mit Reibung in den seitlichen Tubulus *d* des Kühlers *B*. Dieser besteht aus einem Cylinder von Messingblech *e f*, der oben und unten in engere Metallröhren *g* und *i* endigt und wasserdicht in einem weiteren Metallcylinder *m n* befestigt ist. In letzteren tritt ein Wasserstrom durch *o* unten ein und bei *p* wieder oben aus. Er steht auf einem Dreifuss *PP*, in dem eine horizontale Coulisse *h l* befestigt ist. In dieser ist ein Träger *V* verschiebbar, welcher fünf unten verschlossene, graduirte Glasröhren enthält, so dass man jede derselben unter das Auslaufrohr *i* des Kühlers bringen kann. Man beschickt die Retorte mittelst einer Pipette mit 100 ccm Flüssigkeit, welche nicht viel über ein Drittel des Raumes in der Retorte einnehmen soll. Das im Tubulus *a* befestigte Thermometer *T* ist so anzubringen, dass sein Gefäss nicht in die Flüssigkeit taucht und der Grad 80 kaum über den Kork hinausragt. Die Destillation wird durch die Flamme *S* bewirkt. Die gewöhnlich angenommenen Punkte für das Wechseln der Vorlagen 1—5 sind 100°, 120°, 140°, 160° und 180°. Das Kühlwasser sorgt dafür, dass die Kondensation vollständig ist und die Produkte auf die Temperatur der Umgebung kommen.

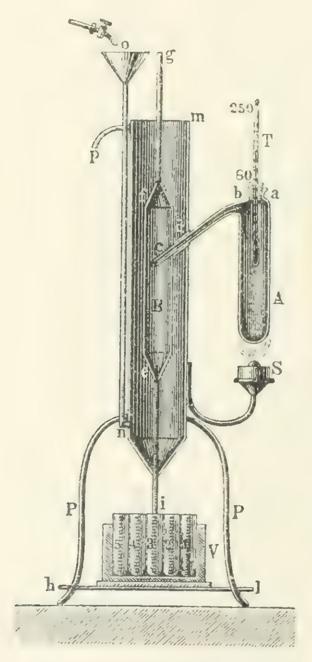


Fig. 312.
Regnault's Normalapparat zur Benzoluntersuchung.

Für die Nitrirungsprobe wird in 100 cc Benzol ein Gemisch von 150 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 und 180—200 g Schwefelsäure (spez. Gew. = 1,84) bei einer nicht über 30° liegenden Temperatur eingetragen, dann ein bis zwei Stunden gelinde am Rückflusskühler erwärmt, in Wasser gegossen und das als Oel sich oben abscheidende Nitrobenzol abgehoben. Die rückständige Säure verdünnt man mit Wasser ziemlich stark und giebt das nach längerem Stehen sich etwa abscheidende Oel zum Nitrobenzol. Dieses wird mehrere Male mit Wasser und verdünnter Natronlauge sehr vorsichtig unter Vermeidung jedes Oelverlustes gewaschen und bis 150° destillirt. Der Rest wird nochmals mit einem grossen Ueberschuss von Nitrirungssäure nitrirt und derselben Behandlung unterworfen. Was jetzt übrig bleibt, wird als nicht nitrirbarer Kohlenwasserstoff angesehen. Die Nitrirungsprobe ermöglicht eine ungefähre Kenntniss der Menge des bei der Arbeit im Grossen zu erhaltenden Nitrobenzols.

Der Reinigungsverlust wird durch Schütteln von 1000 g Rohbenzol mit 150 bis 200 g Schwefelsäure von 66° Bé. bestimmt, so lange bis 10 cc des Gemisches mit 1 bis 1,5 cc gesättigtem Bromwasser mindestens 2 Minuten lang

gelb gefärbt bleiben. Alsdann wird der rückständige Kohlenwasserstoff mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und gewogen.

Den Gehalt an Schwefelkohlenstoff bestimmt man nach Nickels (Ch. N. 51. 170) als xanthogensaures Kalium: 300 cc des Rohbenzols werden mit 30 cc einer gesättigten Lösung von Kalihydrat in absolutem Alkohol geschüttelt und das Gemisch von dem gebildeten xanthogensauren Kalium abfiltrirt. Das durch mehrmaliges Waschen mit dem gleichen Volumen Wasser gereinigte Filtrat wird zur Entfernung des letzten im Benzol suspendirten Wassers mit Gyps geschüttelt und fraktionirt. Das Xanthogenat wird mit Kupfersulfat gefällt und aus der Menge des Kupfersalzes der Schwefelkohlenstoffgehalt berechnet. Der Prozess ist nach folgender Gleichung verlaufen:

$$CS_2 + KOH + C_2H_5OH = H_2O + \underset{\text{Kaliumxanthogenat}}{CS(OC_2H_5)SK}.$$

Eine neuere Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs im Benzol ist von Liebermann und Seyewitz angegeben worden (B. 24. 788); sie fällen mit Phenylhydrazin phenylsulfocarbazinsaures Phenylhydrazin $C_6H_5N_2H_2 . SCSH . N_2H_3C_6H_5$ und rechnen dieses auf Schwefelkohlenstoff um.

Zur Darstellung von reinem Benzol, das den höchsten Anforderungen der Farbenfabrikanten genügt, ist nur ein zweimaliges Fraktioniren mit dazwischen liegender Schwefelsäurewaschung nöthig. Es destillirt nun innerhalb 0,3° und wird beim Schütteln mit konzentrirter Schwefelsäure nicht mehr gefärbt.

Chemisch reines Benzol, nach der Bezeichnungsweise des Handels, wird dadurch hergestellt, dass man die zwischen 80 und 82° übergehende Fraktion in einer Kältemischung ausfrieren lässt und die Krystalle durch Centrifugiren von der Mutterlauge befreit. Das so gewonnene Benzol enthält jedoch immer noch Thiophen, wovon es durch weiteres Behandeln mit Schwefelsäure oder durch Schütteln mit Chlorwasser (Willgerodt, J. pr. 33. 479) bis zum Verschwinden der Isatinreaktion befreit wird.

Der Siedepunkt des Benzols wird in Bannow's Apparat (Ch. Ind. 1886. 328) Fig. 313 bestimmt:

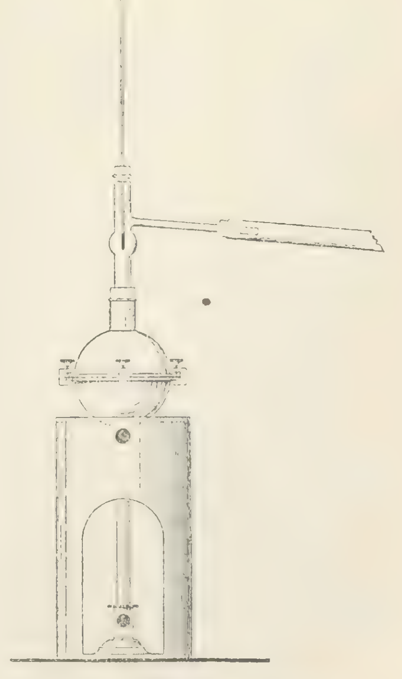


Fig. 313.
Bannow's Apparat für Siedepunktsbestimmung.

Das Siedegefäss besteht aus einer kugelförmigen Blase von 200 cc Inhalt aus 0,7 mm starkem Platin (oder Kupfer- oder Silberblech) gefertigt. Der Durchmesser beträgt etwa 73 mm. Die Blase setzt sich aus zwei Hälften zusammen, welche mittelst einer 1 mm starken, schwach angefeuchteten oder geölten Pappscheibe gedichtet und durch vier Schraubzwingen zusammen gehalten werden. Der Obertheil trägt einen Stutzen von 25 mm Länge und 20 mm Weite zur Aufnahme des Siederohrs. Das gläserne Siederohr von 12 bis 14 mm äusserem Durchmesser und etwa 100 mm Länge ist in der Mitte kugelförmig erweitert; das Ansatzrohr ist 10 mm über der Kugel ohne Verminderung des Lumens nahezu rechtwinklig angeschmolzen. Die Blase steht auf einer Asbestplatte mit kreisförmigem Ausschnitt von etwa 30 mm Durchmesser. Der Ofen ist 10 mm vom oberen Rande mit vier runden Oeffnungen zum Austritt der Verbrennungsprodukte versehen. Zum Erhitzen dient ein einfacher Bunsenbrenner von 7 mm Oeffnung, dessen Flamme bei jeder Hahnstellung rein blau brennen muss. Der anzuwendende Liebig'sche Kühler hat 800 mm Länge und ist so geneigt, dass der Ausfluss sich 100 mm tiefer als der Eingang befindet. Das Thermometer, dessen Skala sich mittelst einer Schraube verstellen lässt, soll dünn im Glase sein, sein äusserer Durchmesser soll nicht mehr als der

halbe Durchmesser des Siederohrs betragen. Es ist so anzubringen, dass das Quecksilbergefäss sich in der Mitte der Kugel des Siederohrs befindet. Die Füllung besteht aus 110 cc Flüssigkeit, von denen die zuerst übergehenden 3 cc beseitigt werden. Die Destillation ist so zu leiten, dass in der Minute 5 cc übergehen (also in der Sekunde etwa 2 Tropfen); sie wird fortgesetzt, bis das vorgelegte Messgefäss bis zur Marke von 100 cc gefüllt ist. — Eine Korrektur für den Barometerstand ist nicht anzubringen; vielmehr wird das Thermometer jedesmal vor dem Versuch durch den Siedepunkt eines Normaltyps mittelst der verstellbaren Skala eingestellt und zwar in dem Augenblick, wo von 100 cc des Typs 60 cc überdestillirt sind.

Das Toluol und die Xylole kommen fast ausschliesslich in dem 50- und 30%igen Rohbenzol und in den noch höher siedenden Rohölen in den Handel. Zur Isolirung und Reinigung dieser Verbindungen genügt nicht blosses Fraktioniren, weil eine ganze Anzahl gleich hoch siedender Fettkohlenwasserstoffe zugegen ist, die sich dann in den Nitro- und Amidoverbindungen unverändert wiederfinden und bei der weiteren Verarbeitung sehr störend eingreifen würden. Man entfernt sie im Kleinen durch Kochen der Theeröle mit Natrium, wobei sie sich als harzige Massen abscheiden, im Grossen durch Ausschütteln mit angewärmter salpetersäurehaltiger Schwefelsäure; hiebei werden die Thiophene zerstört, die Olefine polymerisirt und die unverändert gebliebenen Paraffine lassen sich nach dem späteren Nitriren leicht mit Wasserdampf abtreiben. Die so gereinigten Kohlenwasserstoffe geben bei der späteren Verarbeitung weit höhere Ausbeuten, als die früher verarbeiteten Gemische (Witt, Ch. Ind. **1887.** 9).

Reines Toluol des Handels muss nach Häussermann innerhalb eines Grades überdestilliren. Mit dem gleichen Volumen konzentrirter Schwefelsäure längere Zeit geschüttelt, darf keine Färbung auftreten. Bei längerem Schütteln von 90 cc Toluol mit 10 cc Salpetersäure von 1,44 darf zwar die Salpetersäure roth werden, aber niemals grünlich schwarz und dick. Trotzdem enthalten Toluole, die allen diesen Anforderungen genügen, häufig noch bis zu 0,5% nicht nitrirbarer Kohlenwasserstoffe, die später stören können. Am zweckmässigsten macht man daher die oben beschriebene Nitrirungsprobe, zu der aber nicht weniger als 1 kg Toluol verwendet werden darf.

Eine spezielle Methode zur Bestimmung und Trennung der drei im technischen Xylol enthaltenen isomeren Xylole von Levinstein (Soc. Ch. J. **3.** 77) beruht auf dem verschiedenen Verhalten von o-, m- und p-Xylol gegen Salpetersäure, konzentrirte Schwefelsäure und rauchende Schwefelsäure. Diese Trennung ist von grosser Wichtigkeit, da technisch hauptsächlich m-Xylol werthvoll ist, das durch blosses Fraktioniren des Handelsxylols (dasselbe destillirt innerhalb 2°) nicht zu isoliren ist. Das Verfahren ist das folgende:

A. Bestimmung von m-Xylol und Paraffinen. Man erwärmt 100 cc des rohen Xylols in einem Sandbade auf 100° mit verdünnter Salpetersäure (40 cc Säure von 1,40 und 60 cc Wasser) 1/2 bis 1 Stunde, oder bis keine rothen Dämpfe mehr fortgehen unter tüchtigem Mischen der Säure mit den Kohlenwasserstoffen; dann hebt man letztere ab, fügt Natronhydrat im Ueberschuss hinzu und treibt mit Wasserdampf über. Im Destillat befindet sich m-Xylol mit den Paraffinen. Nach ihrer Trennung vom Wasser werden die Kohlenwasserstoffe mit ihrem 1 1/2 fachen Volumen konzentrirter Schwefelsäure eine 1/2 Stunde gut durchgeschüttelt, wobei das m-Xylol in Lösung geht, während die Paraffine unverändert bleiben. Die Kubikcentimeter geben die Prozente an Paraffinen, ebenso die Differenz zwischen der Summe von m-Xylol und Paraffinen unter Abzug der Paraffinmenge die Prozente an m-Xylol.

B. Bestimmung von p-Xylol. 100 g des rohen Xylols werden mit 120 cc konzentrirter Schwefelsäure (spez. Gew. = 1,84) unter guter Kühlung so lange durchgeschüttelt, bis nichts mehr gelöst wird. Zurück bleiben p-Xylol und Paraffine. Diese werden von der Säure getrennt, gemessen und auf dem Wasser-

bade mit rauchender Schwefelsäure von 20 % Anhydridgehalt kurze Zeit erwärmt. Es bleiben nur noch die Paraffine zurück, die ebenfalls gemessen werden.

C. Bestimmung von o-Xylol. Es kann, wenn die Bestimmung des m- und p-Xylols vorhergegangen ist, aus der Differenz berechnet werden, diese Bestimmung wird aber niemals eine auch nur hinlänglich genaue sein, wenn im Rohxylol Toluol, Cumol und Cymol zugegen waren, die durch verdünnte Salpetersäure ebenfalls angegriffen werden. Man geht deshalb zunächst wie in B. vor, um das p-Xylol und die Paraffine aus dem rohen Xylol abzuscheiden; dann verwandelt man die entstandenen o- und m-Xylolsulfosäuren in ihre Calciumsalze, darauf in die Natriumsalze und dampft die Lösung der letzteren bis zu dem Punkte ein, wo das o-Xylolsalz in grossen Prismen auskrystallisirt, während das m-Salz in Lösung bleibt. Man engt die Lösung weiter ein und krystallisirt die erst- und zweiterhaltenen Krystalle um. Das o-Salz wird so in grossen, wohlausgebildeten Krystallen erhalten, die man leicht von den undeutlichen Krystallen des m-Salzes unterscheiden kann.

Die Brauchbarkeit dieser Trennungen der Xylole ist allerdings nicht einwandsfrei. (Vergl. A. Reuter, B. **16.** 2028; Noelting, Witt und Forel, B. **17.** 2068.)

Eine Trennungsmethode für die Xylole von J. M. Crafts (C. r. **114.** 1110) beruht ebenfalls auf dem verschiedenen Verhalten der Xylolsulfosäuren bei verschiedenen Temperaturen.

Zur Untersuchung der Gesammtrohnaphta auf Endprodukte schüttelt man nach Davis (Soc. ch. J. **4.** 645) 200 cc der Rohnaphta mit 20 cc konzentrirter Schwefelsäure in einem kugelförmigen Scheidetrichter mit Glasstopfen von 300 cc Inhalt 5 Minuten gut durch, lässt absitzen und zieht die Säure sorgfältig ab. Zuweilen ist es besser, 2 Mal mit je 10 cc Säure zu waschen. Nun wäscht man 2 Mal mit je 30 cc Wasser, lässt dasselbe sorgfältig ablaufen, setzt 30 cc Natronlauge von 1,060 zu und wäscht wieder mit Wasser. Das Volumen der gewaschenen Naphta wird in einem graduirten Cylinder gemessen. Jetzt destillirt man und zwar um so viel weniger als 100 cc der gewaschenen Naphta, wie der Waschverlust in Prozenten beträgt. Die Destillation wird so geleitet, dass alle 2 Sekunden 1 Tropfen übergeht. Man fängt alles bis 120° übergehende in einem graduirten Cylinder auf. Das Destillat ist Benzol und Toluol. Das bis 170° übergehende wird ebenfalls getrennt aufgefangen und dient ausschliesslich als Auflösungsnaphta. Der Rest besteht aus Kreosot.

Verwendung des Benzols, Toluols und der Xylole. Geringe Mengen des 50- und 90 %igen Benzols und der Solvent-Naphta finden Verwendung als Fleckwasser, zur Bereitung von Firnissen und Lacken; die Hauptmengen werden auf reines Benzol, Toluol, m-Xylol, Cumol verarbeitet und dienen dann als Materialien zur Darstellung von Farbstoffen, sowie einer Anzahl in der Medizin, sowie für Parfümerie- und andere Zwecke Verwendung findender Präparate. Die Solvent-Naphta dient zum Auflösen von Kautschuk, in grossen Mengen zum Karburiren des Leuchtgases und zur Reinigung des Anthracens.

III. Das Karbolöl, die Fraktion von 230 bis 250°, bildet die Hauptquelle zur Gewinnung der Phenole, namentlich der Karbolsäure, sowie des Naphtalins. Das Prinzip der Karbolsäuregewinnung ist folgendes: Das Oel wird mit Natronlauge behandelt, welche die Phenole löst und die alkalische Lösung mit irgend einer Mineralsäure zersetzt. Der nicht in Lösung gegangene Theil des Oeles wird auf Naphtalin und andere Produkte verarbeitet.

Ein von W. W. Staveley (Soc. ch. J. **7.** 807) herrührendes Verfahren zur Ausscheidung der Phenole aus den Theerölen umgeht die Anwendung der theueren Natronlauge. Er stellt das Natriumphenolat dar durch Umrühren einer Mischung von Aetzkalk, Glaubersalzlösung und rohen Phenolen nach der Gleichung:

$$Ca(OH)_2 + Na_2SO_4 + 2\,C_6H_5OH = 2\,C_6H_5ONa + CaSO_4 + 2\,H_2O.$$

Auf diese Weise konnten bis zu 90 % des Natriumsulfats umgesetzt und die entsprechenden Mengen an Karbonat gewonnen werden.

In vielen Fabriken werden Karbolöl und Leichtöl zusammen verarbeitet. Die Gewinnung der Phenole geschieht dann gleichfalls durch Zersetzung der alkalischen Lösung.

Die ungefähre Menge der anzuwendenden Natronlauge wird durch einen Vorversuch ermittelt (man setzt so lange Natronlauge zu, bis sich das Volumen des ungelösten Oeles nicht mehr vermindert) und die berechnete Menge mit den Theerölen gründlich gemischt, was am besten unter Anwendung gelinder Wärme (40 bis 50 ^{0}) geschieht. Die Mischung wird theils durch mechanisches Rühren, theils durch Einblasen eines Luftstromes bewirkt, welcher durch ein Röhrenkreuz mit vielen Oeffnungen oder ein Siebblech in viele feine Strahlen zertheilt wird. Das Mischen soll nach Watson Smith so lange geschehen, bis 140 cc der alkalischen Lauge, mit 14 cc konzentrirter Schwefelsäure behandelt, 10 bis 12 % rohe Karbolsäure abscheiden. Die Lösung des Phenolnatriums, welcher die alkalischen Laugen von der gleichen Behandlung des Vorlaufs und des Leichtöls, wenn man diese getrennt verarbeitet, zugesetzt sind, wird zunächst durch einen hindurchgeleiteten Dampfstrom von den gelösten indifferenten Bestandtheilen (Naphtalin etc.) befreit oder auch ohne weitere Reinigung mit Schwefelsäure oder Kohlensäure zersetzt. Bei Anwendung von Schwefelsäure, die nicht zu konzentrirt sein darf, benutzt man mit Blei ausgelegte Gefässe mit einem Rührwerk; wendet man Kohlensäure an, so wird diese in die Phenolnatriumlösung bis zur saueren Reaktion eingeleitet, wobei die Phenole sich quantitativ abscheiden. Da man in letzterem Falle Rauchgas als Kohlensäurequelle verwenden kann und Natriumkarbonat dabei als Nebenprodukt abfällt, ist die Anwendung der Kohlensäure ökonomischer und mehr gebräuchlich. — J. Hardman (Engl. Pat. 7079 v. 1885) lässt die alkalische Phenollösung in einem Cokesthurm herablaufen, in dem unreine Kohlensäure emporsteigt, wozu er die bei der Fabrikation von schwefelsaurem Ammonium erhaltenen Gase benutzt, nachdem ihnen durch Eisenoxyd der Schwefelwasserstoff entzogen ist.

Die so gewonnene Karbolsäure wird mehrere Male mit Wasser gewaschen, oft auch nochmals destillirt, wobei man die Fraktion 175 bis 210 ^{0} auffängt, und kommt dann als „rohe Karbolsäure“ in den Handel. Sie hat ein spez. Gew. von 1,050 bis 1,065, bei Gegenwart leichterer Theeröle oft nur 1,040 bis 1,045 und enthält Wasser, ca. 50 % Phenol, die isomeren Kresole, Xylenole, sowie — wenn keine Behandlung mit Wasserdampf vorausging — neutrale Theeröle, Naphtalin und empyreumatische Substanzen unbekannter Natur.

Zur Darstellung reiner, krystallisirter Karbolsäure wird dieses Rohöl wiederholt oder mit Dephlegmatoren destillirt, bis die Hauptfraktion des Destillats beim Abkühlen erstarrt. Beim Destilliren macht man etwa folgende drei Fraktionen: die erste bis 180 ^{0}, in welcher die schwefelhaltigen Verunreinigungen, Kohlenwasserstoffe, Basen, Wasser etc. nebst nur wenig Phenol enthalten sind, wird zu einer späteren Destillation aufgesammelt; die zweite von 180 bis 205 ^{0} wird zur Krystallisation zurückgestellt, der Blasenrückstand geht zum Schweröl oder wird einer erneuten Destillation unterworfen, um das unter 200 ^{0} Uebergehende zu sammeln. Die Hauptfraktion lässt man in trichterförmigen Gefässen

an möglichst kühlen Orten (+ 8 bis 10°) krystallisiren und die Mutterlauge, bestehend aus Phenol und Kresolen, durch einen unten befindlichen Hahn ablaufen oder schleudert sie ab. Der so erhaltene Krystallkuchen ist weiss, färbt sich aber noch an der Luft und bleibt erst nach nochmaliger Rektifikation dauernd weiss. Das Produkt zeigt jetzt den Schmelzpunkt 34 bis 35°, gegen 40,9° der reinsten Säure. Diese Schmelzpunktserniedrigung rührt von beigemengtem o-Kresol her, das durch Destillation nicht mehr entfernt werden kann. Zur Beseitigung dieser Beimengung wird die Masse durch Zusatz von 10 bis 15% Wasser verflüssigt und mit Eis zur Ausscheidung von Phenolhydrat $C_6H_5 . OH + H_2O$ gekühlt. Während m- und p-Kresol überhaupt kein Hydrat bilden, wird das des o-Kresols erst weit unter 0° (bei — 20°) fest; das des Phenols besitzt den Schmelzpunkt 15° und scheidet sich bei der Temperatur von — 8 bis — 10°, der man das Gemenge aussetzt, rein ab. Sobald die Krystallisation beendet ist, trennt man die Mutterlauge durch Centrifugiren und destillirt die Krystallmasse; nachdem das Wasser übergegangen, destillirt nun eine Karbolsäure, welche bei 39 bis 40° schmilzt, einen Reinheitsgrad von 99% besitzt und die Haupthandelsmarke bildet. Durch Wiederholung des technischen Prozesses kann man daraus chemisch reine Karbolsäure vom Schmelzpunkt 40° darstellen.

Das hiebei abfallende Gemisch der drei Kresole ist, wenn eine Dampfbehandlung vorangegangen, frei von Kohlenwasserstoffen und in verdünnter wie konzentrirter Natronlauge klar löslich (Cresol. crud. der Pharmakopöe); wenn die beigemengten Theeröle nicht durch Dampfdestillation entfernt sind, löst sich das Produkt zwar auch in konzentrirter Natronlauge klar, lässt aber die Kohlenwasserstoffe beim Verdünnen wieder ausfallen. Dieses Gemisch, welches also kein Benzophenol mehr enthält, ist im Handel unter der Bezeichnung „rohe" oder „90 bis 100%ige", „95 bis 100%ige" oder „100%ige rohe Karbolsäure", in England „cresylic acid" genannt. Früher verstand man unter dem gleichen Namen das Gemisch aller Theerphenole, wie noch jetzt die „crud carbolic acid" das Rohmaterial für die krystallisirte Karbolsäure bezeichnet.

Die sonst im Handel vorkommenden sogen. Karbolsäuren von niedrigem Prozentgehalt sind rohe, bei ca. 200° aufgefangene Theerölfraktionen, deren Prozentangabe auf die in verdünnter Natronlauge löslichen Bestandtheile sich bezieht; 15 bis 20%ige, 30 bis 40%ige, 50 bis 60%ige sind die üblichen, durch Fraktionirung dargestellten Gemische.

P. Riehm (D. R. P. 53307) trennt das Phenol von den Kresolen und diese unter sich durch fraktionirte Krystallisation ihrer Baryumverbindungen. Die Brauchbarkeit des Verfahrens soll folgende Tabelle erweisen:

	Siedepunkt °C.	Von dem entsprechenden Baryumphenolat lösen sich Theile	in Theilen Wasser von 100°
Phenol	182	100	40
o-Kresol	185—186	100	150
p-Kresol	198	100	325
m-Kresol	195—200	sehr leicht löslich	

Zur Befreiung des Phenols von seinen die Rothfärbung verursachenden Begleitern schlagen P. W. Hofmann (D. R. P. 65131) und W. Hanko (Z. angew. Ch. 1892. 554) vor, dasselbe mit einer Lösung von Zinnchlorür zu kochen, wobei sich die Verunreinigungen als harzartige Zinnverbindungen abscheiden.

Reine Karbolsäure, $C_6H_5 . OH$, bildet grosse rhombische Nadeln vom Schmelzpunkt 40 bis 41°, Siedepunkt 180 bis 181° und ist in 20 Thln. Wasser, fast in jedem Verhältniss in Aether, Alkohol und Benzol löslich.

Ueber das Ausbringen an reinen Produkten aus der Rohkarbolsäure giebt Lunge folgende Tabelle:

Herkunft des Theers	Natur des Rohöles, das mit Natronlauge behandelt und mit Schwefelsäure zersetzt wurde	Reines Produkt vom Siedepunkt 186 bis 203° %	Hievon krystallisirtes Phenol %	Kresylsäure %
Süddeutschland	Leichtöl	34,7	13,1	21,6
„	Schweröl	44,8	—	44,8
Sachsen	Leichtöl	33,1	13,9	19,2
Sachsen, Rheinland und Wien .	?	30,4	6,0	24,4
Diverse	Leichtöl	43,7	29,8	13,9
Süddeutschland und Sachsen .	„	41,0	28,0	13,0

Untersuchung der Karbolsäure. 1. Qualitativer Nachweis. Die sicherste Reaktion ist die Landolt'sche Tribromphenolreaktion (B. 4. 770). Grenzen der Empfindlichkeit: 1 : 44000 giebt noch sofortige, sehr deutliche Trübung, 1 : 60000 deutliche Trübung nach 24 Stunden. — Sehr zuverlässig ist auch die Liebermann'sche Reaktion (B. 7. 247). Durch eine Spur Wasser verflüssigtes Phenol, mit einer 6% Kaliumnitrit enthaltenden konzentrirten Schwefelsäure versetzt, färbt sich der Reihe nach braun, grün und königsblau. — Die empfindlichste Phenolreaktion (Grenze 1 : 200000) giebt Millon's Reagens, salpetersäurehaltiges Quecksilberoxydulnitrat, das hiefür zuerst von Plugge (Fr. 11. 173), dann von Almén (Pharm. J. Trans. 7. 812) empfohlen wurde. 20 cc der Phenollösung werden mit 5 bis 10 Tropfen von Millon's Reagens gekocht und die von basischen Salzen herrührende Trübung vorsichtig mit Salpetersäure entfernt. Es entsteht eine prächtig rothe Färbung, die nach einiger Zeit an Intensität noch zunimmt.

2. Rohe Karbolsäure. Aus der grossen Anzahl von vorgeschlagenen Untersuchungsmethoden für rohe Karbolsäure mögen hier nur das in England allgemein übliche Verfahren nach C. Lowe und die Vorschrift der Deutschen Pharmakopöe Platz finden. Ausführliche Angaben auch über die Untersuchung der reinen Karbolsäure vergl. Lunge, Industrie des Steinkohlentheers, 3. Aufl., S. 339 ff. und Köhler, Karbolsäure und Karbolsäurepräparate (Berlin 1891).

Lowe giebt folgende Methode: Das spez. Gew. der rohen Karbolsäure soll zwischen 1,055 und 1,070 liegen. Man destillirt 200 cc aus einer Retorte ohne besonderes Kühlrohr und fängt das Destillat in graduirten Röhren auf. Wenn, abgesehen von dem zuerst übergehenden Wasser, 20 cc Oel übergegangen sind, wechselt man die Vorlage, liest das Volumen des Wassers ab und notirt, ob das Oel auf dem Wasser schwimmt oder umgekehrt. Im ersten Falle ist es leichtes Theeröl, im zweiten eine Mischung von Wasser und Karbolsäure mit 50% der letzteren. Von der nächsten Fraktion fängt man 125 cc auf. In der Retorte bleiben nur noch Kresol und höhere Homologe zurück. Die 125 cc, welche bis 198° übergehen sollen, enthalten krystallisirbare Karbolsäure und Kresol in wechselnden Mengen. Zu ihrer annähernden Feststellung bestimmt man den Erstarrungs-

punkt, der zwischen 15,5 und 24° liegen soll, und stellt eine Mischung von reinem Phenol und Kresol in solchen Mengenverhältnissen dar, dass sie den gefundenen Erstarrungspunkt besitzt. Sollte ein Uebermaass von Kresolen das Erstarren überhaupt verhindern, so muss man nochmals fraktioniren, wobei man nur bis 190° geht.

Die Probe der Pharmakopöe auf 90%ige rohe Karbolsäure ist folgende: Man schüttle 9 Vol. Natronlauge von 1,079 bis 1,080 sehr gründlich mit 1 Vol. der rohen Karbolsäure und lasse vollkommen absitzen; der unlösliche Theil, welcher oben aufschwimmt und flüssig oder halbflüssig ist, soll nicht 10 Vol.-% übersteigen. Das Phenol wird aus der alkalischen Lösung durch Zusatz von Salzsäure wieder ausgeschieden und soll bei einer guten, nicht zu viel Kresol enthaltenden Waare **in höchstens 30 Theilen Wasser löslich sein.**

3. Reine Karbolsäure. Die Eigenschaften sind oben erwähnt worden. Krystallisirtes Phenol kann bis zu 5% Wasser enthalten, erst bei einem Gehalt von 7% Wasser ist es bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Der Wassergehalt wird bestimmt durch Mischen des Phenols mit seiner 5fachen Menge fein geschlämmten Bleioxyds und Trocknen (bei 70 bis 80°) bis zur Gewichtskonstanz. Die quantitative Bestimmung des Phenolgehaltes in der Form des Tribromphenols beruht auf der von H. Landolt aufgefundenen Reaktion. Dabei titrirt man nach Koppeschaar's Vorschlag (Fr. **1876**. 233):

Bei der Einwirkung von Brom auf Phenol entsteht ein Körper der Zusammensetzung $C_6H_2Br_3$, OBr, dessen am Sauerstoff hängendes Bromatom Jod aus Jodkalium freimacht, welches mit unterschwefligsauren Natrium titrirt wird. Die erforderlichen Flüssigkeiten sind: eine Lösung von Natriumthiosulfat, welche genau einer 5 g Jod im Liter enthaltenden Jodlösung entspricht; Stärkelösung; Bromwasser, von einer Konzentration, dass 50 cc nach der Zersetzung mit Jodkalium 18 bis 20 cc Thiosulfatlösung entsprechen; eine Lösung von Jodkalium, welche 125 g Kaliumjodid im Liter enthält. Man löst 4 g der zu prüfenden Karbolsäure **in Wasser und verdünnt auf 1 l. 25 cc dieser Lösung pipettirt man in einen mit** Glasstopfen versehenen Halbliterkolben, füllt schnell bis zur Marke mit Bromwasser, verschliesst und schüttelt einige Zeit. Ehe man das Bromwasser zugiebt, pipettirt man 50 cc desselben in ein kleines, 5 cc der Jodkalilösung enthaltendes Becherglas. Nach ½ Stunde entleert man den Inhalt des Halbliterkolbens in ein grosses Becherglas, welches schon 5 cc der Jodkaliumlösung enthält und spült den **Kolben 2 mal in dasselbe Becherglas aus. Dann titrirt man die Flüssigkeiten** sowohl in dem kleinen, als in dem grossen Becherglas, indem man gegen das Ende der Operation etwas Stärkekleister zusetzt und abliest, sobald die blaue Farbe nach wenigen Minuten nicht wiederkehrt. Es sind also 25 cc der Phenollösung angewendet, **entsprechend 0,1 g des Phenols, dazu sind 475 cc Bromwasser gesetzt** und 50 cc des letzteren mit einer Thiosulfatlösung von angeführter Stärke titrit. **Wenn man die Zahl der für die 50 cc Bromwasser erforderlichen cc Thiosulfat mit a, und die für den Ueberschuss von Brom in den 25 cc der Lösung verbrauchten cc Thiosulfat mit b bezeichnet, so giebt die Formel**

$$(9{,}5\,a - b) \,.\, 0{,}61753$$

direkt den Prozentgehalt an Phenol in der Probe an. Statt des Bromwassers kann man auch ein Gemisch von 5 Molekülen Bromnatrium und 1 Molekül bromsaurem Natrium verwenden, welches beim Zusatz von Salzsäure sein ganzes Brom frei giebt:

$$5\,NaBr + NaBrO_3 + 6\,HCl = 6\,NaCl + 6\,Br + 3\,H_2O.$$

Anwendung der Karbolsäure. Die weitaus grösste Menge wird zur Ausnützung ihrer antiseptischen Eigenschaften verwendet, zur Desinfektion und zur Konservirung vieler der Fäulniss ausgesetzter Gegenstände animalischen und vegetabilischen Ursprungs. In der chemischen Industrie werden bedeutende Mengen auf Pikrinsäure, Salicylsäure, Rosolsäure, Korallin, Azofarbstoffe verarbeitet.

Für die Gewinnung des Naphtalins bildet ebenfalls das Karbolöl die Hauptquelle. Aber auch die vorhergehenden Fraktionen, namentlich das Leichtöl, scheiden beim Erkalten beträchtliche Mengen Naphtalin aus; ebenso die nächste Fraktion, das Kreosotöl, dessen zuerst destillirende Theile durch die grossen Mengen sich ausscheidenden Naphtalins sofort erstarren. Aus allen diesen Fraktionen

wird das Rohnaphtalin nach dem Erkalten der Oele durch Ablaufenlassen und dann durch Schleudern oder Pressen gewonnen. Bei der Gewinnung des Naphtalins aus Karbolöl geht häufig dem Abpressen noch eine Destillation voraus, wodurch man ohne weitere Raffinage bereits ein ziemlich reines Naphtalin erhält. Zum Abpressen dienen durch Dampf geheizte Pressen, die eine bessere Entfernung vieler Verunreinigungen herbeiführen. Zur weiteren Reinigung wird das geschmolzene Rohnaphtalin zunächst einer chemischen Waschung mit Säure und Alkali unterzogen, wie beim Vorlauf und Leichtöl beschrieben. Zweckmässig ist es, bei der Behandlung mit Schwefelsäure ca. 5 % fein gemahlenen Braunstein dem geschmolzenen Rohnaphtalin beizumengen, um durch Oxydation die Verunreinigungen, welche die allmälige Rothfärbung des Naphtalins verursachen, unschädlich zu machen (Lunge, B. 14. 1755). Der chemischen Waschung folgt eine Sublimation oder besser Destillation des Produktes.

Für die Sublimation im kleineren Maassstabe erhitzt man das Naphtalin in einem Kessel durch Rostfeuerung zum Schmelzen und stülpt eine auf den Kessel passende Tonne, die unten offen ist und oben ein kleines Luftloch enthält, darüber. Das Naphtalin sublimirt bei richtiger Leitung der Operation in weissen, perlmutterglänzenden Blättern nach oben, die sich in dicken Krusten an den Wänden der Tonne anhäufen. Für die Verarbeitung grösserer Posten pflegt man grössere hölzerne Kammern zu bauen, an deren einer offener Schmalseite sich eine flache eiserne Pfanne befindet, in der das Naphtalin durch eine am Boden liegende Schlange mit überhitztem Wasserdampfe geschmolzen wird. Ein schräg über der Pfanne aufsteigendes Dach leitet die Dämpfe in die Kammer, deren Grösse eine mehrtägige ununterbrochene Ausführung der Sublimation ermöglicht.

Zur Destillation benutzt man flache schmiedeeiserne Blasen von 100 bis 200 kg Inhalt mit direkter Feuerung, sehr hohem Helm und Kondensationsvorrichtung. Daraus destillirt man, bis eine zerriebene Probe des erstarrten Destillats von konzentrirter Schwefelsäure gelb gefärbt wird. Beide Methoden ergeben eine Ausbeute von etwa 70 %.

Untersuchung des Naphtalins. Reines Naphtalin bildet weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 79° und Siedepunkt 117 bis 118°. Es muss auch bei längerem Stehen an der Luft weiss bleiben und soll beim Lösen in heisser konzentrirter Schwefelsäure derselben nur eine ganz schwach violette oder hellrosa Färbung mittheilen. Ueber Salpetersäure im Exsiccator aufbewahrt muss es längere Zeit (bis zu 2 Stunden) weiss bleiben. Später wird es dann durch Bildung von Nitronaphtalin gelb. Phenole werden im Naphtalin nachgewiesen durch Auskochen mit Natronlauge und Versetzen des Filtrats (nach dem Erkalten) mit Brom und Salzsäure, wobei die Bromphenole ausfallen. Chinolinbasen werden auf folgende Weise leicht nachgewiesen: Das Naphtalin wird in Schwefelsäure gelöst, die Lösung in Wasser gegossen und filtrirt, das Filtrat alkalisch gemacht und destillirt, wobei die Chinolinbasen übergehen und sich durch ihren Geruch leicht kenntlich machen.

Verwendung des Naphtalins. Das Naphtalin wird zur Herstellung einer grossen Reihe von Farbstoffen angewandt, ferner zur Fabrikation von Phtalsäure. Das sublimirte Naphtalin findet Anwendung als Antiparasiticum (Mottenpulver) und in der Medizin. Rohnaphtalin wird wohl auch noch hier und da als Heizmaterial (namentlich der Theerblasen selbst) verwandt. Es wird dann geschmolzen und, wie der Theer, mittelst Dampfstrahls in die Feuerung gespritzt.

Eine weitere Anwendung findet es als Rohmaterial für die Russbereitung, zur Fabrikation von Wagenschmiere (österr. Pat. von K. Allina) und zur Karburirung von Leuchtgas (vergl. dieses).

Die Verwerthung der zur Reinigung verwandten Schwefelsäure möge an dieser Stelle behandelt werden, weil sie ausser bei den Leichtölen nur noch beim Naphtalin eine Rolle spielt. Die Abfallsäure war lange (bis 1880) eines der lästigsten Nebenprodukte der Theerdestillation. Man musste, auch ohne Nutzen daraus zu ziehen, auf eine Verarbeitung bedacht sein, weil ein Ablassen in Flussläufe aus sanitären Gründen unstatthaft war. Durch Verdünnen mit etwa dem gleichen Volumen Wasser wird die Säure von einem grossen Theile ihrer theerigen Verunreinigungen befreit, die sich an der Oberfläche ansammeln und abgeschöpft werden können. Sie findet so Verwendung zur Fabrikation von schwefelsaurem Ammoniak und als Fällungsmittel für rohe Karbolsäure, falls diese nicht auf reines Phenol verarbeitet werden soll. Ein Verfahren zur weiteren Reinigung ist der Chemischen Fabrik-A.-G. in Hamburg patentirt worden (D. R. P. 34947). Danach wird die Abfallsäure sofort nach dem Abziehen mit so viel Wasser verdünnt, dass sich der grössere Theil der theerartigen Verbindungen abscheidet und die dunkelbraune, saure Flüssigkeit das spez. Gew. 1,20 bis 1,25 hat. Zweckmässig setzt man zur besseren Verflüssigung der theerigen Substanzen etwas Anthracenöl oder Karbolsäure zu. Die obere Schicht wird durch Ammoniak von Säure befreit, von der wässerigen Lösung des Ammoniumsulfats getrennt und kann zum Imprägniren und Anstreichen von Holz verwandt werden. Die verdünnte Säure von 1,20 bis 1,25 spez. Gew. kann durch weiteres Waschen mit Theerölen farblos erhalten werden und dient nun zur ersten Waschung der Rohnaphta und zur Darstellung von Sulfaten. Weitere Verwendung hat die Abfallsäure gefunden zur Fabrikation von Asphaltlack und Isolirmasse (W. P. Jenny, D. R. P. 3577), von schwefliger Säure und deren Salzen (Lunge) und, nach einem Patent der Montan- und Industriewerke vorm. J. Day-Stark (Franz. Pat. 199866 vom 26. Juli 1889) zur Fabrikation von rauchender Schwefelsäure.

IV. Das Kreosotöl (Schweröl), die Fraktion von 250 bis 280 °, erfährt nur in seltenen Fällen eine Weiterverarbeitung auf Einzelprodukte. Meistens findet es ohne Reinigung Verwendung zu mannigfachen Zwecken. Dem Schweröl beigemengt wird stets alles, was aus früheren und späteren Fraktionen nach Gewinnung des Phenols, Naphtalins und Anthracens in Abgang kommt. Es bildet in frischem Zustande eine gelbgrüne Flüssigkeit von öliger Konsistenz und starker Fluorescenz. Es besitzt einen unangenehmen, ekelerregenden Geruch, der wahrscheinlich von noch unbekannten Schwefelverbindungen herrührt. Sein spez. Gew. ist etwa 1,05. Es enthält Phenol, Kreosot, Naphtalin, Anthracen, Phenanthren und andere Kohlenwasserstoffe, ferner alle auf Seite 436 und 437 vom Anilin an aufgezählten Basen. Geringe Mengen von Kreosotöl werden auf einige dieser „Theerbasen“ verarbeitet, seitdem man ihre nahe Zusammengehörigkeit mit den Alkaloiden erforscht und eine technische Verwendung als Denaturirungsmittel des Alkohols für sie gefunden hat. Sie werden dann durch

Extraktion mit verdünnten Säuren und Destillation der saueren Flüssigkeit über Aetzkalk isolirt. Zur Entfernung des Anilins wird das Destillat mit Natriumnitrit und Salzsäure behandelt und das gelöste Wasser schliesslich mit festem Aetznatron fortgenommen. Ein sehr viel wichtigeres Rohmaterial für diese Basen ist jedoch der Knochentheer, worin sie in grösserer Menge enthalten sind.

Untersuchung der schweren Oele. Es genügt in den meisten Fällen, den Gehalt an Theersäuren (Phenolen etc.) zu kennen. Für manche Zwecke ist es ausserdem wünschenswerth, das spez. Gew., den Entflammungspunkt und die Viskosität (bei der Verwendung als Schmiermittel) nach den allgemein hiefür üblichen Methoden zu bestimmen. Zur Bestimmung der Basen müssten diese nach dem oben angedeuteten Verfahren isolirt werden.

Das Schweröl findet hauptsächlich folgende Verwendungen: zu Beleuchtungszwecken (Oelgas; Lucigen- und Oleo-Vapor-Licht); zur Imprägnirung von Holz; zum Weichmachen des Pechs und zum Regeneriren des Theers aus Pech; als Schmieröl und zum Anreiben von Farben; zum Verbrennen für Heizzwecke; zur Lampenrussfabrikation;

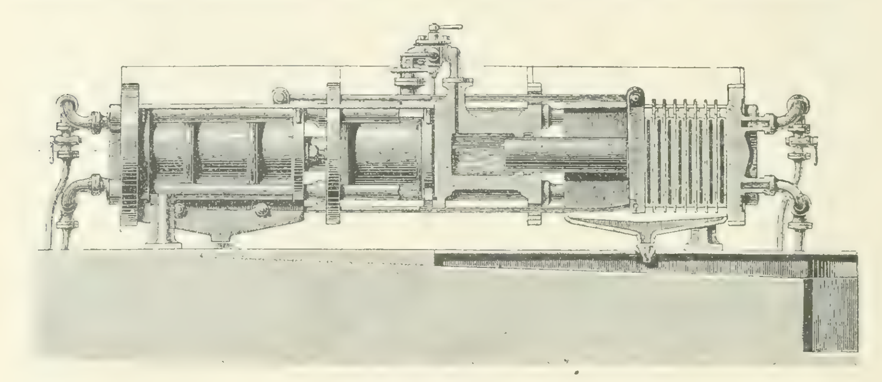


Fig. 314. Warmpresse für Anthracen.

zum Karburiren von Leuchtgas; als Desinfektionsmittel und für Darstellung von solchen (Kreolin, Lysol).

V. Das Anthracenöl, die aus den höchstsiedenden Theilen des Theers bestehende Fraktion, wird ausschliesslich auf Anthracen verarbeitet; das Prinzip ist einfach eine Trennung der festen von den flüssigen Bestandtheilen. Das Anthracenöl bildet eine weiche Masse, etwa von der Konsistenz der Butter, mit vielen eingemengten Krystallkörnern und Schuppen von grünlichgelber Farbe. Bestandtheile siehe S. 438. Das Oel bleibt zur besseren Abscheidung der festen Bestandtheile mehrere Tage an kühlen Orten (im Sommer wohl auch bei künstlicher Kühlung) in flachen eisernen Pfannen (Kühlschiffen) ruhig stehen. Nach beendeter Krystallisation werden die flüssigen Theile von den festen vermittelst offener Filter oder Filterpressen, oder auch durch Centrifugen entfernt. Dann folgt ein weiteres Auspressen des Filterrückstandes in hydraulischen Pressen, zunächst in der Kälte, zum Schluss aber stets unter Anwendung von Wärme. Dabei wird entweder das Oel durch indirekten Dampf angewärmt und dann durch gewöhn-

liche hydraulische Pressen ausgepresst, oder die Platten der Presse selbst werden erwärmt. Letzteres Verfahren ist das zweckmässigere.

Eine für diesen Zweck dienende liegende Presse mit Dampfheizung der Platten in der Form, wie sie in den deutschen und holländischen Fabriken gebraucht wird, ist Fig. 314 nach Lunge reproduzirt. Das Ausgepresste wird wieder destillirt, giebt dann neue Mengen von Rohanthracen und geht nach der Trennung von diesem zum Schweröl. Das durch Pressen erhaltene Rohanthracen hat gewöhnlich einen Reingehalt von 25 bis 30 %, in einigen Fällen einen höheren; die weitere

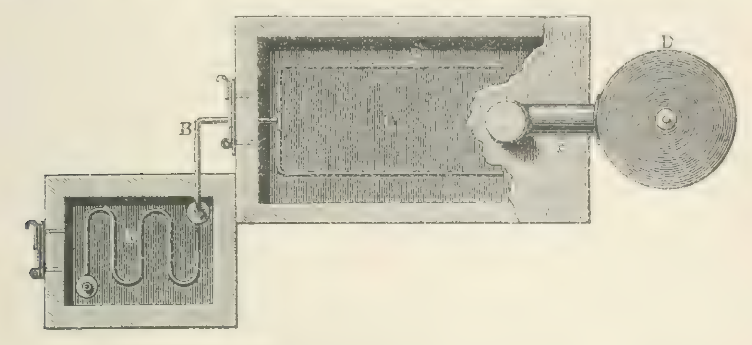


Fig. 315. Anthracensublimireinrichtung. Grundriss.

Anreicherung erfolgt dann durch das Waschen des Rohanthracens, eine Behandlung desselben mit Lösungsmitteln zur Entfernung der noch enthaltenen Verunreinigungen. Dazu wird besonders die Solvent-

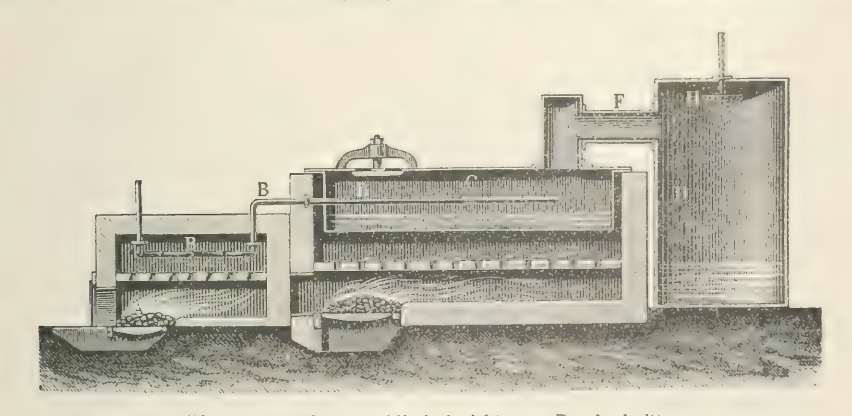


Fig. 316. Anthracensublimireinrichtung. Durchschnitt.

Naphta verwandt, aber auch Schweröl, Paraffinöl, Petroleumbenzin (vom Siedepunkt 70 bis 100°), Oelsäure (Remy und Eckard, D. R. P. 38417), sowie Pyridin- und Chinolinbasen (Chem. Fabrik-A.-G. Hamburg, D. R. P. 42053). Die gepulverten Presskuchen des Rohanthracens werden in dampfdichten eisernen Kesseln mit Rührvorrichtung und Dampfmantel mehrere Stunden in der Wärme mit dem Lösungsmittel behandelt und dann mit Hülfe von komprimirter Luft abfiltrirt.

Das so auf einen Reingehalt von ca. 60 % gebrachte Anthracen

wird nun mit überhitztem Wasserdampf sublimirt. Fig. 315 und 316 zeigen den hiefür von Wurtz (Dict. di Chimie Spl. S. 95) empfohlenen Apparat. In der flachen Pfanne *C* aus Kesselblech, welche durch direkte Feuerung erhitzt wird, befindet sich das geschmolzene Anthracen in einer Schicht von einigen Centimetern Höhe. Der durch Rohr *B* zugeleitete Wasserdampf wird durch eine bei *A* befindliche Feuerung auf 220 bis 240° erhitzt, tritt aus dem im Inneren von *C* abgeflachten und mit vielen Löchern versehenen Rohre *B* aus und reisst das Anthracen durch das weite Abzugsrohr *F* nach der gemauerten oder hölzernen Kammer *D* mit sich, wo ein aus der Brause *H* austretender feiner Wasserregen den Dampf kondensirt und das Anthracen im Zustande feinster Vertheilung niederschlägt.

Ein anderes Verfahren, von den Farbwerken vorm. Fr. Bayer & Co. (D. R. P. 68474) angegeben, bedient sich der flüssigen schwefligen Säure zur Reinigung des Rohanthracens. In einem mit Rührwerk versehenen, stehenden, geschlossenen Kessel aus Schmiedeeisen lässt man 600 kg Rohanthracen und 2400 kg schweflige Säure unter einem Drucke von 5 bis 6 Atm. auf einander wirken; nach kurzem Rühren sind die Verunreinigungen durch die Säure gelöst, man drückt das Gemisch in einen Filterthurm und trennt daselbst das gereinigte Anthracen von der Mutterlauge. Die schweflige Säure wird aus beiden durch Erhitzen abgetrieben und wiedergewonnen und so neben reinem Anthracen ein unter 100° schmelzender, nur wenige Prozent Anthracen enthaltender, werthloser Rückstand gewonnen.

Ein weiteres Verfahren derselben Farbwerke (D. R. P. 78861) benutzt Aceton und seine Homologen, in Gestalt von Rohaceton oder Acetonölen, die in hervorragender Weise die Eigenschaft besitzen, die Verunreinigungen des Anthracens, aber nicht dieses selbst zu lösen.

Die Untersuchung des Anthracens, deren Ziel eine genaue Bestimmung des Reingehaltes ist, wird allgemein nach der Methode von Luck (B. 6. 1357), durch Ueberführung in Anthrachinon, ausgeführt, und zwar in der von den Höchster Farbwerken herrührenden Form, als „Höchster Probe“ (Fr. 16. 61): 1 g Rohanthracen wird mit 45 g Eisessig in einer Halbliterflasche zum Kochen erhitzt. Während des Kochens setzt man allmälig eine Lösung von 15 g Chromsäure in 10 cc Eisessig und 10 g Wasser zu. Der Zusatz soll auf 2 Stunden vertheilt und dann noch 2 Stunden länger gekocht werden. Man lässt den Kolben mit Inhalt 12 Stunden stehen, setzt 400 cc Wasser zu und lässt wieder 13 Stunden stehen. Das gebildete Chinon wird auf ein Filter gebracht und gewaschen, erst mit kaltem Wasser, dann mit kochendem etwas alkalischem Wasser, dann mit kochendem reinem Wasser. Der Inhalt des Filters wird in eine kleine Porcellanschale gespült und bei 100° getrocknet. Hierauf setzt man 10 g rauchende Schwefelsäure (68° Bé.) zu und erhitzt 10 Minuten auf 100° im Wasserbade oder besser auf 112° im Luftbade. Die so erhaltene Lösung des Chinons wird in eine flache Schale gegossen und zur Absorption von Wasser 12 Stunden an einem feuchten Ort stehen gelassen. Dann setzt man 200 cc Wasser zu, lässt erkalten, sammelt das ausgeschiedene Chinon auf einem Filter, wäscht es wie oben mit Wasser bis zur völligen Neutralität, dann mit heisser verdünnter Natronlauge und schliesslich wieder mit heissem Wasser. Dann spült man es mit Wasser in eine kleine Schale, trocknet bei 100° und wägt. Hierauf erhitzt man die Schale bis das Anthrachinon vollständig verflüchtigt ist und wägt die Schale mit den darin enthaltenen Verunreinigungen zurück. Die Differenz zwischen beiden Wägungen giebt das reine Chinon. — Nach Japp und Schultz (B. 10. 1049) ist das Resultat nach der Luck'schen Methode zu ungünstig, weil das Methylanthracen bei der Oxydation Anthrachinonkarbonsäure giebt, während das in der Fabrikation entstehende Methylalizarin mit dem Alizarin gleichwerthig sei, wogegen nach Lunge

die aus Methylanthracen entstehenden Produkte die Güte des erzeugten Farbstoffes fast ebenso sehr beeinträchtigen, wie das Paraffin.

Zur Bestimmung des Paraffingehalts erhitzt Allen (Commercial organic Analysis. 2. 529) das Anthracen mit dem zehnfachen Gewicht starker Schwefelsäure bis zur Lösung, giesst in Wasser und trennt nach dem Erkalten von dem an die Oberfläche gestiegenen Paraffin, das er dann mit kaltem Wasser wäscht, zwischen Filtrirpapier trocknet und wägt. — Heusler und Herde (Angew. Ch. 1895. 253) isoliren das Paraffin in entsprechender Weise durch rauchende Salpetersäure.

Die im Theer enthaltene Anthracenmenge ermittelte C. Nicol (Fr. 15. 318) folgendermassen: 20 g Theer werden destillirt und die Dämpfe in einer U-förmigen Vorlage aufgefangen, welche durch ein Paraffinbad auf 200° gehalten wird. Hier gehen die leichter flüchtigen Oele fort, während Anthracen zurückbleibt. Da auch im Retortenhalse etwas haften bleibt, schneidet man diesen ab, zerstösst das Glas und setzt es zu dem Destillat in der Vorlage; die weitere Bestimmung geschieht dann nach Luck's Methode.

VI. Das Pech ist der nach Beendigung der Destillation in der Blase hinterbleibende Rückstand. Man unterscheidet weiches, mittelhartes und hartes Pech. In der Regel erhält man weiches Pech, wenn man die Destillation vor dem Abtreiben des Anthracens unterbricht, etwa wenn das spez. Gew. des Destillats 1,090 beträgt; hartes Pech, wenn man bis zum spez. Gew. 1,120 destillirt; dazwischen mittelhartes Pech. Weiches Pech ist werthvoller und einer besseren Verarbeitung fähig als hartes, deshalb hat man versucht, letzteres durch geeignete Mittel in weiches Pech zu verwandeln. Dies geschieht am besten durch Einpumpen von Schweröl in das noch heisse Pech.

Untersuchung des Pechs (vergl. Muck, Z. B. H. S. 37. 51). Das Pech wird gewöhnlich auf seinen Erweichungs- und Schmelzpunkt untersucht:

Weiches	Pech	erweicht bei	40°,	schmilzt bei	60°.
Mittelhartes	„	„ „	60°,	„ „	100°.
Hartes	„	„ „	100°.	„ „	150—200°.

Eine praktische Probe für Pech besteht darin, dass man es zwischen den Zähnen kaut; weiches Pech kaut sich leicht, mittelhartes schwerer und hartes zerfällt unter knirschendem Geräusch zu Pulver. Eine genauere Bestimmung des Erweichungs- und Schmelzpunktes geschieht mit dem durch Fig. 317 (nach Lunge) versinnlichten Apparate und nach einem Verfahren, das in Frankreich allgemein üblich ist. Der Blechcylinder enthält eine wagerechte Zwischenwand, in welcher fünf unten geschlossene Rohre eingelöthet sind. Das Mittelrohr dient zur Einführung eines Thermometers, die vier anderen zur Aufnahme von gemahlenem und gesiebtem Pech. Durch das Sieben muss man sowohl die groben Theile, als den Staub entfernen. Das Pechpulver wird durch eine gestielte eiserne Scheibe von bekanntem Gewicht belastet. Der Cylinder wird nun mit Wasser bis etwas über die Röhren gefüllt und über einer Lampe erhitzt, bis die Scheiben in das geschmolzene Pech einsinken. Diese Temperatur wird als Schmelzpunkt notirt. — Zur Bestimmung des freien Kohlenstoffs extrahirt man das Pech nach einander mit warmem Benzol, Schwefelkohlenstoff und Alkohol und wiederholt dies mehrmals, am besten in einem Soxhlet'schen Extraktionsapparat. Ein gutes Hartpech enthält nach Habets (vergl. Gurlt, Steinkohlentheerbrikets) 75,32 % Kohlenstoff, 8,9 % Wasserstoff, 16,06 % Sauerstoff, 0,43 % Asche und hat ein spez. Gew. von 1,275 bis 1,286.

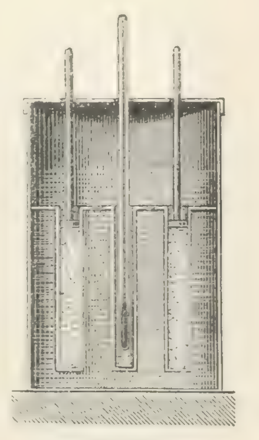


Fig. 317.
Pechprüfungsapparat.

Anwendung des Pechs. Pech wird verwandt: Zur Fabrikation von Brikets (Kohleziegeln); zu Firnissen und Lacken, gelöst in Terpentinöl oder Leichtölen; zu präparirtem Theer, mit Schweröl verdünnt; zur Fabrikation von Asphalt, Dachpappe, Holzcement, Asphaltröhren, Isolirmasse; als Schmiedepech und Schusterpech; zur Verarbeitung auf Cokes durch weitere Destillation, wobei das Destillat auf Anthracen und schwere Oele verarbeitet wird.

Ausbringen von Endprodukten bei der Destillation von Steinkohlentheeren verschiedener Herkunft nach Köhler:

	Berliner Theer[1]) %	Deutscher Theer[2]) %	Rheinischer Theer[3]) %	Londoner Theer[4]) %	Norddeutscher Theer[5]) %
Benzol und Toluol . . .	0,8	1,0	1,00	1,1	1,2—1,6
Andere wasserhelle Oele .	0,6	0,5	—	2,4	0,6—0,8
Phenol, kryst.	0,2	5—6	—	—	0,35—0,50
Kresole	0,3		—	—	0,6—1,2
Naphtalin, rein	3,7	8—12	2,00	—	3,0—4,0
Anthracen, rein	0,2	0,25—0,3	0,33	0.33	0,4—0,5
Schweröl	24,0	20—25	30,00	35,00	—
Pech	55,0	50—55	60,00	58,6	—
Wasser und Verlust . .	15—20	—	2—10	—	—

[1]) Jul. Rütgers, Ch. J. **1879**. 282. [2]) Häussermann, Ind. der Theerfarbst. 13. [3]) Schultz, Chemie des Steinkohlentheers. 2. Aufl. 67. [4]) Ch.-Z. **1879**. 148. [5]) Krämer, J. Gasbel. **1887**. 856.

Zum Schluss möge eine von Kissel (angew. Ch. **1893**. 6) herrührende Uebersicht über die Ergebnisse der Rohdestillation und der weiteren Verarbeitung zu technischen Handelsprodukten gegeben werden:

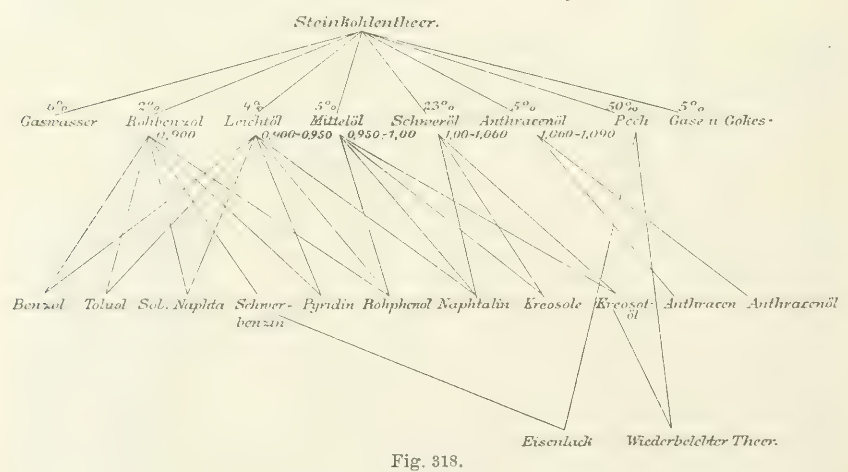


Fig. 318.

Uebersicht über die gesammte Verarbeitung des Steinkohlentheers.

Statistisches. Nach Weyl, Caro und Perkin (W. J. **1879**. 1007) wurden in den siebziger Jahren dieses Jahrhunderts jährlich destillirt:

in England . . . . 175000 t Steinkohlentheer,
in Frankreich . . . . . 50000 „ „
in Deutschland . . . . . 37500 „ „
in Belgien . . . . . . 150000 „ „
in Holland . . . . 7500 „ „

1886 verarbeitete man nach Lunge bereits:

in England . . . . 643000 t Steinkohlentheer,
in Amerika . . . . 60000 „ „
in Belgien . . . . 30500 „ „
in Holland . . . . 22000 „ „

Auch Deutschlands Konsum ist ausserordentlich gewachsen, zumal nachdem die grossen Cokeswerke im Ruhrgebiet und in Oberschlesien die Verarbeitung ihres Theers eingeführt haben.

Die Destillation der Pariser Gasanstalt verarbeitet etwa 200000 kg Theer täglich.

Welcher enorme Gewinn sich bei rationeller Destillation erzielen lässt, zeigt folgende Berechnung von Perkin (Mon. sc. **1883**. [3.] 257). Man erhält:

aus 9 Millionen Tonnen Steinkohle im Werthe von . . . . 5400000 £

Farbstoffe	3350000 £	
Ammoniumsulfat (195000 t)	1940000	
Pech (325000 t)	365000	
Kreosot (25000000 Galls.)	208000	
Rohe Karbolsäure (1000000 Galls.) . . .	100000	
Cokes	2400000	8363000 £
	Ueberschuss	2963000 £

Die Preisbestimmung des Theers ist seit dem grossen Aufschwung der Theerfarbenindustrie von deren Stande abhängig und unterliegt auch grossen Schwankungen durch Spekulationen, namentlich in England. Die Nettopreise für 1000 kg Theer beliefen sich seit 1869:

nach Ehrhard[1]				nach Köhler			
1869/70	auf 23,20 M.	1875/76	auf 34,51 M.	1881	auf 30,00 M.	1887	auf 23,00 M.
1870/71	22,46	1876/77	35,84	1882	32,50	1888	20,00
1871/72	23,37	1877/78	22,88	1883	37,50	1889	25,00
1872/73	26,57	1878/79	22,88	1884	50,00	1890	32,50
1873/74	29,03	1879/80	25,86	1885	48,50	1891	45,00
1874/75	40,26	1880/81	35,29	1886	35,00	1892	30,00

Deutschlands Handelsverkehr in Steinkohlentheerprodukten mit dem Auslande wies in den letzten Jahren folgende Zahlen auf:

	1891		1892		1893		1894		1895		1896	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
	Tonnen											
Steinkohlentheeröle, leichte	7376,6	515,9	5683,3	916,1	7472,6	1311,6	5809,1	1628,5	8317,4	1966,1	11305,0	1539,0
Steinkohlentheeröle, schwere . . .	1833,2	1856,0	2955,2	3189,4	1481,9	3587,6	1171,4	4815,9	783,9	3618,7	2426,8	4039,8
Karbolsäure	1542,5	979,5	3529,9	3859,9	2572	1820	2319,7	926,1	2611,2	775,5	3176,5	1599
Naphtalin	3404,4	229,9	1782	256,3	2171,8	278,5	3111,9	291,9	4507,6	310,0	5892,5	287,2
Anthracen	6699,3	9,3	5981,3	1,9	5523,3	0,9	3298,8	1	5912,5	0,9	6305,4	1,2

[1]) J. Gasbel., **1885**. 919; J. **1886**. 1131.

Verwendung der Steinkohlentheerprodukte.

Die nach den oben beschriebenen Fabrikationsmethoden aus dem Steinkohlentheer gewonnenen Kohlenwasserstoffe und Phenole bilden das hauptsächlichste Rohmaterial für die unzähligen Substanzen, welche die sogen. „aromatische“ Gruppe der organischen Verbindungen bilden und deren Untersuchung die Thätigkeit eines grossen Theiles der Chemiker der alten wie der neuen Welt während der letzten 30 Jahre in Anspruch genommen hat. Die praktische Verwendbarkeit, welche ein Theil dieser Verbindungen gezeigt hat, erstreckt sich auf mancherlei Gebiete, von bei weitem grösster Bedeutung aber ist es, dass dieselben als Ausgangsmaterialien der durch sie erst geschaffenen Industrie der Theerfarbstoffe dienen. Da ein Ueberblick über diese weiter hinten zu geben versucht ist, seien hier die wichtigsten derjenigen Zwischenprodukte, die als direkte Abkömmlinge der Theerbestandtheile die Bausteine für die Synthese der Farbstoffe bilden, aufgeführt und beschrieben; daran schliesse sich die Erwähnung einiger in der Medizin resp. der Pharmacie, in der Parfümerie und in der Photographie eine Rolle spielender Steinkohlentheerabkömmlinge, während bezüglich der, gleichem Materiale entstammenden Sprengstoffe auf den besonderen Abschnitt dieses Bandes verwiesen sei, der die Sprengmaterialien zusammenhängender Besprechung unterzieht.

Zwischenprodukte der Theerfarbenfabrikation.

Aus den oben besprochenen Kohlenwasserstoffen des Steinkohlentheers werden durch einfache, meist typische Umwandelungsreaktionen zunächst erhalten: Chloride, Nitroprodukte, Basen, Phenole, Säuren, Ketone. Die Entstehung derselben aus den verschiedenen Ausgangsmaterialien soll für die wichtigsten derselben hier behandelt werden.

1. Chloride.

Benzylchlorid $C_6H_5.CH_2Cl$.

Das Benzylchlorid entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf Toluol in der Siedehitze nach der Formel:

$$C_6H_5.CH_3 + Cl_2 = C_6H_5 . CH_2Cl + HCl.$$

Bei der Darstellung im Grossen befindet sich das Toluol in einem säurefesten Sandsteintrog und wird durch bleierne Dampfschlangen zum Sieden gebracht, dann das aus der berechneten Menge Braunstein und Salzsäure entwickelte Chlor auf die Oberfläche des Toluols geleitet. Das erhaltene Benzylchlorid wird mit wenig Wasser gewaschen und zur Reinigung aus emaillirten Destillirblasen rektifizirt.

Das chemisch reine Benzylchlorid ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, die bei 176° siedet. Das Chloratom ist leicht beweglich und austauschbar gegen andere Gruppen. Das technische Produkt kommt ziemlich rein in den Handel, es soll farblos sein, ein spez. Gew. von 1,106 bis 1,110 haben und zwischen 176° und 179° überdestilliren.

Verwendung findet es hauptsächlich zur Darstellung der benzylirten Methylviolette.

Benzalchlorid $C_6H_5.CHCl_2$.

Die Darstellung geschieht durch weiteres Chloriren von Toluol, verläuft jedoch nicht so einfach, da stets grössere oder kleinere Mengen im Kern substituirter Chlorverbindungen entstehen, ferner ist auch immer Benzylchlorid vorhanden. Da sich diese beiden Körper ausserordentlich schwer trennen lassen, wird in der Technik von einer Reindarstellung des Benzalchlorids abgesehen, um so mehr, da es nur als Zwischenprodukt für die Herstellung von Benzaldehyd, Benzoësäure und Zimmtsäure dient. Chemisch reines Benzalchlorid ist eine bei 206° siedende Flüssigkeit von stechendem Geruch.

Benzotrichlorid $C_6H_5.CCl_3$.

Die Darstellung ist analog der des Benzalchlorids; das erste Produkt wird im Vakuum rektifizirt. Im reinen Zustand bildet es eine farblose, bei 213 bis 214° siedende Flüssigkeit. Für das technische Produkt gilt das unter Benzalchlorid Gesagte; es enthält stets noch im Kern substituirte Chlorverbindungen. Benzotrichlorid war das erste Ausgangsprodukt für die Darstellung des Malachitgrüns, jetzt ist dafür Bittermandelöl an seine Stelle getreten.

2. Nitroverbindungen.

Nitrobenzol $C_6H_5.NO_2$.

Das Nitrobenzol ist 1834 von Mitscherlich zuerst dargestellt worden, aus dem Steinkohlentheerbenzol hat es 1847 Mansfield zuerst erhalten und sich die Darstellungsmethode patentiren lassen. Es entsteht aus dem Benzol nach der Gleichung:

$$C_6H_6 + HNO_3 = H_2O + C_6H_5.NO_2.$$

Für die technische Darstellung nitrirt man Benzol mittelst eines Gemisches von Salpetersäure und konzentrirter Schwefelsäure, der sogen. Nitrirsäure, in eisernen Montejus. Man wendet gewöhnlich Salpetersäure von 42° Bé. an und gebraucht dann auf 100 kg Benzol 120 kg Salpetersäure und 180 kg Schwefelsäure.

In der (nach Harmsen gegebenen) Skizze einer Nitriranlage (Fig. 319) ist *a* ein Thongefäss für die Nitrirsäure, in dem man die Menge derselben messen kann. Wegen des stechenden Geruchs wird die Säure nicht gewogen und steht auch ausserhalb des Arbeitsraumes. In das Nitrirgefäss *b* füllt man aus einem Abfüllkasten genau 100 kg Benzol, setzt das durch Zahnräder angetriebene Rührwerk in Bewegung und lässt in den Kühlmantel *c* stark abgekühltes Wasser treten.

Nun wird die Nitrirsäure aus *a* durch das posaunenförmig gebogene Glasrohr *d* in dünnem Strahle zum Benzol gegeben. Das in einem eisernen Schutzrohr befindliche Thermometer *e* gestattet eine Kontrole der Temperatur, die während des Einlaufens der ersten drei Viertel der Nitrirsäure zum Benzol nicht über 25° steigen soll. Darauf wird das Kühlwasser abgestellt und durch Einleiten von Dampf in den Kühler die Temperatur im Nitrirungsgefäss bis zu 70° gesteigert. Nach völligem Einlaufen der Säure, was bei Anwendung von 100 kg Benzol ca. 10 Stunden in Anspruch nimmt, wird mit dem Rühren noch etwa 6 Stunden fortgefahren, dann der Inhalt des Mischgefässes in ein tiefer gelegenes Montejus *f* abgelassen und von hier in ein hochstehendes Reservoir gedrückt, dessen stark konischer Boden eine gute Trennung des „Nitro“ von der Abfallsäure gestattet. Die letztere wird unten abgezogen und wandert in die Schwefelsäurefabrik zurück. Das „Nitro“ wird durch mehrmaliges Waschen mit Wasser in mit Rührwerk versehenen Gefässen von aller Säure befreit und zur weiteren Reinigung im Dampfstrom destillirt.

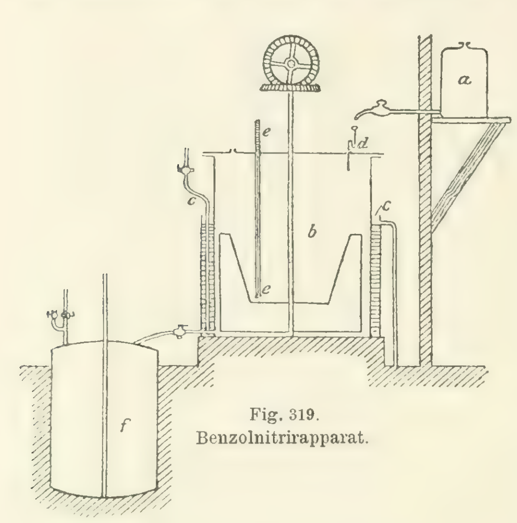


Fig. 319.
Benzolnitrirapparat.

In dem so erhaltenen Nitrobenzol befinden sich ausser etwas unangegriffenem Benzol noch die nicht nitrirbaren Kohlenwasserstoffe der Fettreihe, falls das angewendete Benzol nicht durchaus rein war. Diese werden durch Abtreiben mit Wasserdampf aus einem eisernen, meist innen ausgebleiten Cylinder entfernt. Das übergehende Oel, das „Leger“, wird gesammelt, um später wieder nitrirt zu werden. Die schliesslich noch hinterbleibenden Mengen Leger werden gewöhnlich zur Solvent-Naphta gegeben. Das so erhaltene Nitrobenzol entspricht den Anforderungen des Consums. Die Ausbeute beträgt etwa 150 kg aus 100 kg Benzol.

E i g e n s c h a f t e n. Reines Nitrobenzol ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von bittermandelölartigem Geruch. Spez. Gew. 1,209 bei 15°. Siedepunkt 205°. Es erstarrt in der Kälte krystallinisch und schmilzt dann bei +3°. In Wasser ist es unlöslich, mit Alkohol, Aether und Benzol in jedem Verhältniss mischbar.

Je nach der Beschaffenheit des angewendeten Benzols entstehen verschiedene Nitrobenzole. Man unterscheidet im Handel „leichtes“ und „schweres“ Nitrobenzol, und bezeichnet mit ersterem ein nahezu reines Nitrobenzol, mit letzterem ein Gemenge von Nitrobenzol mit seinen höheren Homologen. Diese Unterscheidung gründet sich nur auf den Siedepunkt, nicht auf das spez. Gew. Das Schwernitrobenzol siedet im allgemeinen zwischen 200 und 240° und hat ein spez. Gew. von etwa 1,18 bei 15°.

Die U n t e r s u c h u n g des Nitrobenzols beschränkt sich fast immer auf eine Siedepunktsbestimmung, die in der üblichen Weise ausgeführt wird (vergl.

Benzol). Nach Böckmann zeigten einige Proben von leichtem Nitrobenzol folgende Siedepunktsverhältnisse:

Spez. Gew. bei 15°	I. 1,209	II. 1,2084	III. 1,2076
Von 100 Thln. destillirten bis 204° . .	2,0	12,0	—
„ „ „ „ „ 206° . .	86,2	82,0	80
„ „ „ „ „ 208° . .	6,8	3,5	15
Summa .	95,0	97,5	95

Ein gutes Nitrobenzol des Handels soll innerhalb eines Grades übergehen.

Verwendung. Das reine Nitrobenzol (Nitrobenzol für Blau und Schwarz) dient zur Fabrikation von reinem Anilin für Anilinblau und Anilinschwarz und zur Indulindarstellung; ferner zur Bereitung von Chinolin, Dinitrobenzol, Azobenzol und Benzidin; schliesslich in der Parfümerie als Ersatz für Bittermandelöl (Mirbanöl). Das nitrotoluolhaltige Nitrobenzol (Nitrobenzol für Roth) dient zur Fuchsindarstellung.

Dinitrobenzol $C_6H_4.(NO_2)_2$.

Von den drei möglichen und bekannten Isomeren ist für die Farbentechnik nur die m-Verbindung wichtig. Sie wurde 1841 von Deville (A. 44. 307) zuerst dargestellt und von Muspratt und Hofmann (A. 57. 214) näher untersucht. Das m-Dinitrobenzol entsteht aus dem Benzol oder Nitrobenzol durch weiteres Nitriren.

Die technische Darstellung (J. Marsell, Mon. sc. 1878. 1117) verläuft in derselben Weise, wie die des Nitrobenzols, nur geht die Nitrirung in der Wärme vor sich und man hat Vorrichtungen anzubringen, die ein Erwärmen des Gemisches von aussen ermöglichen. Eine Darstellungsmethode für m-Dinitrobenzol aus benzolhaltigem Leuchtgas hat sich J. A. Kendall patentiren lassen (D. R. P. 17876).

Eigenschaften. Reines m-Dinitrobenzol bildet lange farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 90°, die leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser löslich sind. Durch Reduktion wird es zuerst in m-Nitranilin, dann in m-Phenylendiamin übergeführt. Das technische Produkt bildet gelblich gefärbte Krystallkuchen. Es enthält stets Dinitrothiophene und häufig Nitrobenzol.

Zur Prüfung des m-Dinitrobenzols genügt eine Schmelzpunktsbestimmung.

Verwendung. Es dient zur Fabrikation von m-Phenylendiamin.

Nitrotoluol $CH_3.C_6H_4.NO_2$.

Von den drei Isomeren kommen für die Technik zwei in Betracht, das o- und das p-Nitrotoluol. Beide Körper entstehen — neben äusserst geringen Mengen der m-Verbindung — beim Nitriren des Toluols und zwar in wechselnden Mengenverhältnissen, je nach Art der angewandten Nitrirsäure (Girard und de Laire in Wurtz, Dict. de Ch. 3. 492; E. Nölting und Forel, B. 18. 2672).

Die technische Darstellung gleicht der des Nitrobenzols in allen Punkten. Man hat hier wie dort anfangs unter starker Abkühlung zu arbeiten und erhält bei rationeller Arbeit eine Ausbeute von 140%. Auch die Reinigung durch wiederholtes Abblasen mit

Wasserdampf wird hier angewandt. Die für Darstellung einiger Tetrazofarbstoffe wichtige Trennung der o- und p-Verbindung wird nach Witt (Ch. Ind. 1887. 11) ausgeführt, indem man zunächst einen Theil der p-Verbindung in der Kälte auskrystallisiren lässt und den flüssigen Antheil einer Destillation mit Wasserdampf unterwirft; das o-Nitrotoluol destillirt mit Wasserdämpfen leichter über als die p-Verbindung, so dass durch abwechselndes Ausfrieren und Uebertreiben mit Wasserdampf eine fast vollständige Trennung gelingt.

Besser arbeitet man mit fraktionirter Destillation über freiem Feuer unter Anwendung eines Kolonnenaufsatzes und im luftverdünnten Raume. Man destillirt 40 % des angewandten, gut gereinigten Nitrotoluols ab und erhält ein Destillat, das fast nur aus o-Nitrotoluol besteht. Der Rückstand scheidet beim Erkalten fast reine p-Verbindung aus, die durch Absaugen und Auspressen isolirt wird.

Eigenschaften. Reines o-Nitrotoluol bildet eine bei 223° siedende Flüssigkeit von gelblicher Farbe. Spez. Gew. 1,162 bei 23,5°. Reines p-Nitrotoluol bildet farblose Prismen, die bei 54° schmelzen und bei 236° unzersetzt destilliren. Bei der Reduktion in sauerer Lösung gehen beide Verbindungen in die entsprechenden Toluidine über. Das technische Nitrotoluol, auch „sehr schweres Nitrobenzol" genannt, enthält hauptsächlich o-, weniger p-Nitrotoluol.

Zur Prüfung dient bei der o-Verbindung eine Siedepunktsbestimmung, bei der p-Verbindung die Bestimmung des Schmelzpunktes. Technisches Nitrotoluol soll zwischen 220 und 240° übergehen und bei 15° das spez. Gew. 1,167 haben.

Verwendung findet das Nitrotoluol zur Bereitung des Toluidins, Tolidins und des Fuchsins.

Dinitrotoluol $C_6H_3.CH_3(NO_2)_2$.

Das einzige für die Technik wichtige Dinitrotoluol ist das asymmetrische ($CH_3 : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$) α-Dinitrotoluol. Es wird durch direktes Nitriren von Toluol mittelst Salpeterschwefelsäure ohne Kühlung erhalten.

Eigenschaften. α-Dinitrotoluol in reinem Zustande bildet lange, bei 71° schmelzende Nadeln, die in Benzol und heissem Alkohol, Aether oder Schwefelkohlenstoff leichtlöslich sind. Das technische Produkt kommt in gelblichen Kuchen in den Handel, die nicht ölig und völlig frei von dem charakteristischen Geruch der Mononitroderivate sein sollen. Es dient zur Darstellung des Toluylendiamins.

Nitronaphtalin $C_{10}H_7.NO_2$.

In der Technik wichtig ist allein das α-Mononitronaphtalin der

NO_2

Konstitution [Strukturformel], das 1835 von Laurent entdeckt wurde. Es entsteht aus Naphtalin nach der Gleichung:

$$C_{10}H_8 + HNO_3 = H_2O + C_{10}H_7.NO_2.$$

Die technische Darstellung des α-Nitronaphtalins weicht von der des Nitrobenzols nicht viel ab. Das fein zermahlene Naphtalin wird der im Benzolnitrirapparat schon befindlichen Salpeterschwefelsäure unter

gutem Umrühren allmälig zugegeben. Man wendet auf 10 Thle. Naphtalin 8 Thle. Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) und 10 Thle. Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) an. Die Temperatur der Mischung wird sehr langsam bis auf 70° erhöht und 6 Stunden lang nach dem Zugeben des letzten Naphtalins auf dieser Höhe gehalten. Bei derselben Temperatur lässt man die Abfallsäure sich von dem geschmolzenen Nitronaphtalin trennen, zieht sie ab, wäscht das Produkt mit siedendem Wasser aus und lässt es dann unter stetem Umrühren in kaltes Wasser laufen, wobei es in Körnern erstarrt. Beim Nitriren ist darauf zu achten, dass die Temperatur nicht unter 70° fällt, damit alles Naphtalin in den Nitrokörper übergeht. Etwa unverändert zurückbleibendes Material lässt sich vom Nitronaphtalin nicht trennen und verunreinigt auch die weiteren Produkte.

Eigenschaften. Reines α-Nitronaphtalin bildet feine, gelbglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 61°, die unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und heissem Alkohol sind.

Verwendung findet das α-Nitronaphtalin ausschliesslich zur Darstellung des α-Naphtylamins.

3. Basen.

Anilin $C_6H_5.NH_2$.

Das Anilin wurde 1826 von Unverdorben (P. A. 8. 397) bei der Destillation des Indigos erhalten (Krystallin) und 1834 von Runge (P. A. 31. 65. 315; 32. 308) im Steinkohlentheer aufgefunden, der es seiner Chlorkalkreaktion wegen Kyanol nannte. Fritzsche (A. 36. 84) fand 1840 bei der Destillation der aus Indigo und Aetznatron erhaltenen braunen Zersetzungsprodukte eine Base, die er Anilin (añil span. für Indigo) nannte. Zinin (J. pr. 27. 149) erhielt 1842 bei der Reduktion von Nitrobenzol mit Schwefelammonium eine Base, die er als Benzidam beschrieb. Erdmann (J. pr. 20. 457) wies die Identität des von Fritsche erhaltenen Anilins mit dem Krystallin von Unverdorben nach, Fritsche (J. pr. 27. 153) die von Benzidam und Anilin und Hofmann (A. 47. 37) 1843 endlich die von Anilin und Kyanol. Die weitere Untersuchung des Anilins ist dann hauptsächlich von dem letztgenannten Forscher ausgeführt worden.

Das Anilin bildet sich aus dem Nitrobenzol durch Reduktion nach der Gleichung:

$$C_6H_5.NO_2 + 3\,H_2 = 2\,H_2O + C_6H_5.NH_2.$$

Für die technische Darstellung hat sich als Reduktionsmittel am besten Eisen und Salzsäure bewährt. Man arbeitet gewöhnlich nach dem englischen Verfahren, das hier näher beschrieben werden soll. Der gusseiserne, cylindrische Reduktionsapparat *a* (Fig. 320 nach Harmsen) wird je nach der Grösse mit 500 bis 800 kg „Nitro" unter Zusatz von ca. 80 l Wasser beschickt und mit Dampf, der durch die hohle Welle *b* des Rührwerks geleitet wird, zum Sieden gebracht. Sobald aus dem Kühler *c* in das kleine Gefäss *d* die Flüssigkeit schwach zu destilliren beginnt, giebt man 16 bis 20 kg Salzsäure (21° Bé.) in den Apparat und durch den Trichter *e*, welcher durch einen Holzpflock *f* verschlossen ist, die nöthige Menge, ca. 500 kg (für 500 kg Nitrobenzol), fein gemahlenes Eisen. Der Dampf wird abgestellt, da nun die Reaktionswärme die Masse im Sieden erhält, und die Destillation so geleitet, dass ein gleichmässiger Strahl von nicht zu grosser Stärke aus dem Kühler fliesst. Bei ungleichmässiger Destillation hat der Zusatz von Eisen ausserordentlich vorsichtig zu geschehen, weil eine zu

heftige Reaktion grosse Explosionen herbeiführen kann. Bald nach dem Eintragen des Eisens, das etwa 8 Stunden in Anspruch nehmen soll, hört das Sieden auf. Man erhitzt nun noch einige Zeit am Rückflusskühler und unterbricht die Operation, wenn das Destillat völlig

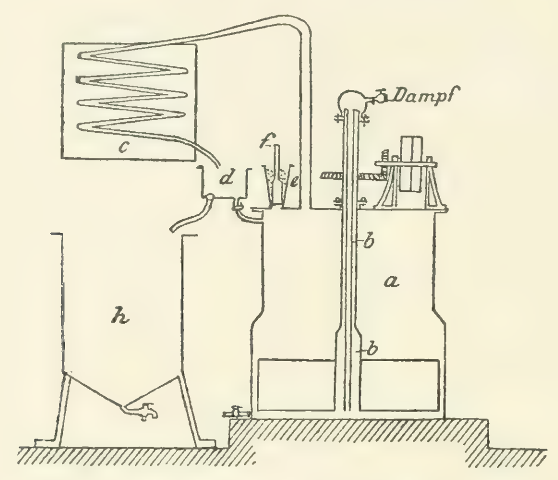


Fig. 320. Reduzirapparat für Nitrobenzol.

farblos zu laufen beginnt. Häufig muss, um dies zu erreichen, dem Reduktionsapparat noch etwas Eisen und Salzsäure beigegeben werden. Nun wird durch Zusatz von Kalkmilch die Säure neutralisirt und das

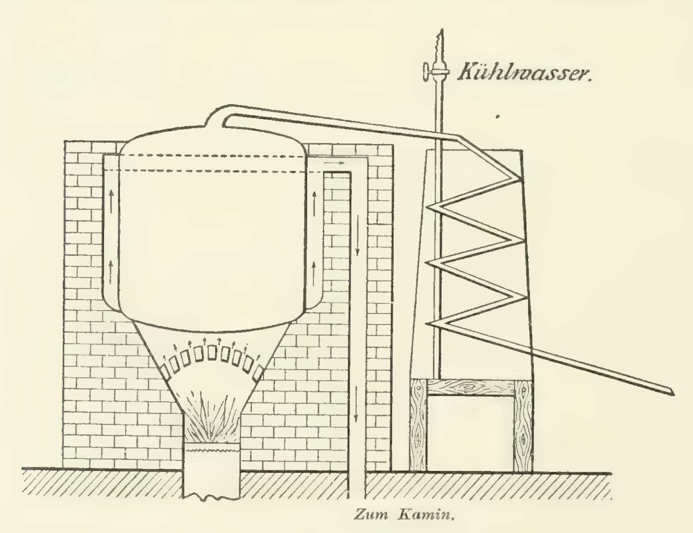


Fig. 321. Anilindestillirapparat.

Anilin mit gespanntem Wasserdampf abgetrieben. Es sammelt sich mit dem Wasser in dem Reservoir *h*, aus dem es durch einen unten befindlichen Hahn abgelassen wird. Das zum Abtreiben benutzte Wasser wird, da es Anilin und Toluidin bis zu 3 % gelöst enthält, in den

Dampfkessel zurückgegeben, um immer wieder zum Abblasen benutzt zu werden. Zur weiteren Reinigung wird das Anilin aus schmiedeeisernen Kesseln destillirt, wie einer in der Skizze Fig. 321 nach Harmsen dargestellt ist.

Die in dem Reduktionsapparat verbleibenden Rückstände bestehen aus metallischem Eisen, den Oxyden und Chloriden des Eisens und vielen theerigen Substanzen. Die Ausbeute an Anilin beträgt 65 bis 70 % (Theorie 75,6 %).

Neuerdings sind auf Elektrolyse basirte Reduktionsmethoden aromatischer Nitroverbindungen ausgearbeitet worden, die aber nicht zur Entstehung der einfachen Amidobasen geführt haben.

Eigenschaften. Reines Anilin ist eine farblose, eigenthümlich riechende Flüssigkeit von starkem Lichtbrechungsvermögen. Es siedet bei 182° und ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Das spez. Gew. bei 15° ist 1,0265. Es ist in Wasser etwas löslich, leicht in Aether, Alkohol und Kohlenwasserstoffen (Benzol etc.) und bildet selbst ein gutes Lösungsmittel für viele Substanzen (Kampher, Kolophonium, Schwefel, Phosphor etc.). Anilin ist eine ausgesprochene Base und bildet eine Reihe gut krystallisirter Salze.

Ausser dem reinen Anilin kommen noch andere, je nach der Beschaffenheit des angewandten Nitrobenzols sich von einander unterscheidende Produkte in den Handel, die sogen. Anilinöle, und zwar:

Anilin für Blau oder Blauanilin; Anilin für Roth oder Rothanilin; Anilin für Saffranin; flüssiges Toluidin.

Nur das Blauanilin ist fast reines Anilin, die anderen sind Gemenge von Anilin mit homologen Basen oder nur solche und sollen beim Toluidin besprochen werden.

Prüfung des Anilins. Eine grosse Anzahl von Reaktionen giebt sichere qualitative Nachweise für das Anilin. Eine wässrige Lösung von Anilin wird durch unterchlorigsaure Salze (Chlorkalk) violett gefärbt (Runge); eine Lösung in konzentrirter Schwefelsäure nimmt durch ein Körnchen Kaliumbichromat zuerst eine rothe, dann eine blaue Färbung an (Beissenhirz).

Für die quantitative Bestimmung titrirt man mit Natriumnitritlösung oder mit einer, auf reines Anilin eingestellten Normalsäurelösung und benutzt als Indikator das Congoroth, das durch Säuren blau gefärbt, von freiem Anilin in seiner rothen Farbe wieder hergestellt wird. Ferner geben Siedepunkts- und spez. Gew.-Bestimmung genügende Handhaben für die Beurtheilung der Reinheit. Das Blauanilin soll innerhalb 1 bis 1½ Thermometergraden übergehen (je nach dem Barometerstand zwischen 181 und 183°). Die Destillation wird nach der auf S. 463 beschriebenen Weise ausgeführt. 10 cc des Oels sollen mit 50 cc Wasser und 40 cc Salzsäure eine völlig klare Lösung geben. Beim Erhitzen mit Arsensäure oder Quecksilberchlorid dürfen aus dem Blauanilin neben schwarzvioletten, in Wasser unlöslichen Farbstoffen nur ganz geringe Spuren von Rosanilin entstehen. Eine Verunreinigung mit Nitrobenzol oder Kohlenwasserstoffen lässt sich an der völligen Unlöslichkeit derselben in verdünnter Salzsäure erkennen.

Anwendung. Blauanilin dient zur Darstellung von Monomethylanilin, Monoäthylanilin, Dimethylanilin, Diäthylanilin, Chinolin, Chinaldin, Sulfanilsäure, Indulin, Anilinschwarz, Fuchsin, Anilinblau, für viele Azofarbstoffe etc.

Anilinsalz $C_6H_5.NH_2.HCl$.

Das Anilinsalz ist das Chlorhydrat des Anilins. Seine Darstellung ist wichtig, weil es in grossen Mengen zum Schwarzfärben von Baumwolle Verwendung findet. Zu dem, in grossen mit Blei ausgelegten Holzkästen befindlichen, Anilin wird chlorfreie Salzsäure so lange gegeben, bis ein mit Fuchsinlösung schwach rosa gefärbter Papierstreifen

entfärbt wird. Beim Erkalten der ca. 100 ° heissen Lösung scheidet sich dann in 3 bis 4tägigem Stehen das Anilinsalz aus. Die Mutterlauge lässt man durch einen am Boden des Kastens befindlichen Hahn abfliessen und schleudert die Krystalle in einer Centrifuge gut aus, indem man zum Schluss wenig Wasser zugiebt. Darauf werden sie in mit Dampf geheizten Räumen bei ca. 50 ° getrocknet. Die Mutterlauge wird mit Kalkbrei alkalisch gemacht und das freie Anilin abdestillirt. Nach Abzug dieses wieder gewonnenen Anilins erhält man aus 100 kg Anilin 138 kg Salz statt der theoretischen Menge von 139,3 kg.

Toluidin $C_6H_4.CH_3.NH_2$.

Die Bildung und Darstellung der drei isomeren Toluidine ist der des Anilins in allen Punkten analog. Die Ausbeute beträgt ca. 73 %. Aus dem Toluol entstehen gleichzeitig die drei isomeren Nitrotoluole.

Für die ausserordentlich wichtige Trennung der Toluidine von einander und vom Anilin ist eine ganze Reihe von Verfahren angegeben worden, von denen die wichtigsten hier kurz berührt werden mögen.

o-Toluidin von p-Toluidin (Bindschedler, B. 6. 44). 2,5 kg Oxalsäure werden in 25 l Wasser gelöst, mit 6 l Salzsäure von 20 ° Bé. versetzt und dann 10 kg Toluidin zugegeben. Man erhitzt zum Kochen, lässt auf 60 ° abkühlen und filtrirt rasch den krystallinischen Niederschlag ab, der nach dem Abpressen, Waschen mit Wasser, Zersetzen mit Natronlauge und Destillation fast völlig reines p-Toluidin liefert. Das o-Toluidin verbleibt im Filtrat als salzsaures Salz und kann daraus leicht abgeschieden werden.

Um die Isomeren durch Ausfrieren von einander zu trennen, beschickt man die Zellen kleiner Eismaschinen mit rohem Toluidin und Wasser. Das p-Toluidin erstarrt bald und kann durch Absaugen in den Zellen selbst von der o-Verbindung getrennt werden.

Anilin von p-Toluidin (Merz und Weith, B. 2. 433). Die Basen werden in die Acetylverbindungen übergeführt, diese in 4 Thln. Eisessig gelöst und mit 80 Thln. Wasser versetzt, dabei wird Acet-p-Toluidin abgeschieden, während Acetanilid in Lösung bleibt.

o-Toluidin von Anilinöl (L. Schad, B. 6. 1361). Das Anilinöl wird in heisser Salpetersäure gelöst und von dem beim Erkalten sich abscheidenden Krystallmehl abfiltrit. Letzteres wird nach gutem Abpressen in heissem Wasser gelöst, beim Erkalten gerührt und wiederum filtrirt. Nach mehrmaligem Wiederholen dieser Operation erhält man Krystalle, die nach der Zersetzung mit Natronlauge und Rektifikation ein ziemlich reines Oel liefern. Das Oel wird in die Chlorhydrate verwandelt, die erhaltenen Krystalle noch mehrmals aus Wasser umkrystallisirt und dann mit Natronlauge zersetzt. Das Reaktionsprodukt liefert nach der Destillation reines o-Toluidin.

Auf der verschiedenen Stärke der Basen beruhen die Trennungsverfahren von L. Lewy (D. R. P. 22 139), deren erstes den Umstand benutzt, dass saures Natriumphosphat NaH_2PO_4 nur mit p-Toluidin, nicht mit o-Toluidin ein Salz bildet, während nach dem zweiten das p-Toluidin durch Verreiben des Rohtoluidins mit einer die p-Ver-

bindung genau absättigenden Menge Phosphorsäure gebunden wird. — Wülfing (D. R. P. 37932 u. 40424) benutzt zur Trennung des o- vom p-Toluidin die Thatsache, dass nur solche Amine leicht in Amidoazokörper übergehen, deren p-Stelle frei ist. Es wird daher beim Behandeln des Toluidins mit Salzsäure und Natriumnitrit nur die o-Verbindung in Amidoazotoluol übergeführt. Das unverändert bleibende p-Toluidin kann mit Wasserdampf übergetrieben werden. — Ein zweites Verfahren Wülfing's beruht auf Sulfurirung des Toluidins, die nur dann leicht eintritt, wenn die p-Stelle frei ist. Demzufolge bildet ein Gemisch von Anilin, o- und p-Toluidin nach dem Behandeln mit der doppelten der zur Salzbildung erforderlichen Menge Schwefelsäure (12 Stunden auf 180 bis 200 ^{0} erhitzt) die p-Sulfosäure des Anilins und o-Toluidins, während das p-Toluidin wiederum intakt bleibt. Dieses Verfahren findet Anwendung bei der Verwerthung der Echappés aus der Fuchsindarstellung.

o-Toluidin. Eigenschaften. o-Toluidin ist eine farblose, an der Luft sich bräunende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,00 und vom Siedepunkt 198 ^{0}. Es ist dem Anilin in seinem Verhalten durchaus ähnlich und unterscheidet sich von ihm durch die grössere Löslichkeit des Chlorhydrats, sowie durch die geringere Löslichkeit des Nitrats und des Pikrats. Das Oxalat ist in 250 Thln. Aether löslich (Unterschied auch vom p-Toluidin).

Prüfung. Eine Lösung von o-Toluidin wird mit Aether geschüttelt und nach tropfenweisem Zusatz von Chlorkalklösung abermals geschüttelt, vom Aether getrennt und mit schwachsauerem Wasser zusammengebracht. Letzteres nimmt eine purpurrothe Farbe an (Rosenstiehl). — Nach Nietzki (B. 10. 1158) giebt eine schwachsauere Lösung von o-Toluidin mit reinem p-Toluylendiamin und Eisenchlorid eine intensiv smaragdgrüne Färbung. Die Reaktion ist noch bei einer Verdünnung 1 : 100000 sichtbar.

m-Toluidin ist im Anilinöl nur in geringen Mengen vorhanden. Es ist ein farbloses, bei 197 ^{0} siedendes Oel vom spez. Gew. 0,998 bei 25 ^{0}.

p-Toluidin. Farblose, bei 45 ^{0} schmelzende Blättchen. Siedepunkt 198 ^{0}. Spez. Gew. 1,046. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol. Das Oxalat ist fast unlöslich in Aether (Unterschied vom o-Toluidin).

Prüfung. Eine schwach sauere p-Toluidinlösung, vorsichtig mit Kaliumbichromat versetzt, giebt einen braunschillernden krystallinischen Niederschlag, welcher sich mit schmutzig violetter Farbe in Alkohol löst. In verdünnten Lösungen erhält man eine violettrothe Färbung.

Anilin für Roth.

Das zur Darstellung von Fuchsin dienende Anilinöl ist ein Gemenge von Anilin mit den beiden Toluidinen zu gleichen Molekülen. Es wird durch Reduktion eines 50 $^0/_0$igen Benzols erhalten oder besser durch Mischen der drei Basen im angegebenen Verhältniss.

Das Rothöl soll bei 15° ein spez. Gew. von 1,006 bis 1,009 besitzen, zwischen 182 und 198° ziemlich vollständig überdestilliren (also frei von Xylidin sein) und in verdünnter Salzsäure klar in Lösung gehen. Das Verhältniss zwischen Anilin einerseits und den Toluidinen andererseits wird am Siedepunkt annähernd erkannt. Die Toluidine werden am besten nach der von Merz und Weith (vergl. S. 489) angegebenen Methode bestimmt.

Anilin für Safranin oder Fuchsinéchappés.

Es wird von der Fuchsinschmelze (s. den Abschnitt „Farbstoffe") abdestillirt und besteht aus Anilin und o-Toluidin. p-Toluidin ist nur wenig vorhanden. Im Allgemeinen verhalten sich die Fuchsinéchappés wie ein Gemisch von 40 % Anilin und 60 % o-Toluidin und enthalten beträchtliche Mengen nicht basischer Bestandtheile.

Flüssiges Toluidin.

Dieses ist im Wesentlichen ein Gemenge von o- und p-Toluidin in wechselndem Verhältniss. Zur hinlänglich genauen Bestimmung der beiden Basen in Oelen, die frei von Wasser, Xylidin und anderen Basen sind, giebt Lunge folgende Tabelle (Ch. Ind. 1885. 44):

Spez. Gew.	o-Toluidin %	Spez. Gew.	o-Toluidin %	Spez. Gew.	o-Toluidin %
a) bei 15°, bezogen auf Wasser von 15°:					
1,0037	100,0	1,0015	82,0	0,9993	64,0
1,0036	99,0	1,0014	81,0	0,9992	63,0
1,0035	98,0	1,0013	80,0	0,9991	62,0
1,0034	97,0	1,0012	79,5	0,9990	61,5
1,0033	96,0	1,0011	78,5	0,9989	61,0
1,0032	95,0	1,0010	77,5	0,9988	60,0
1,0031	94,0	1,0009	77,0	0,9987	59,0
1,0030	93,5	1,0008	76,0	0,9986	58,5
1,0029	92,5	1,0007	75,0	0,9985	58,0
1,0028	91,5	1,0006	74,0	0,9984	57,5
1,0027	91,0	1,0005	73,0	0,9983	56,5
1,0026	90,0	1,0004	72,5	0,9982	56,0
1,0025	89,5	1,0003	72,0	0,9981	55,0
1,0024	88,5	1,0002	71,0	0,9980	54,5
1,0023	88,0	1,0001	70,0	0,9979	54,0
1,0022	87,0	1,0000	69,0	0,9978	53,0
1,0021	86,5	0,9999	68,5	0,9977	52,5
1,0020	86,0	0,9998	68,0	0,9976	51,5
1,0019	85,0	0,9997	67,0	0,9975	51,0
1,0018	84,5	0,9996	66,5	0,9974	50,0
1,0017	83,5	0,9995	65,5		
1,0016	82,5	0,9994	65,0		
b) bei 20°, bezogen auf Wasser von 15°:					
0,9939	50,0	0,9934	46,5	0,9929	43,0
0,9938	49,5	0,9933	46,0	0,9928	42,0
0,9937	48,5	0,9932	45,0	0,9927	41,0
0,9936	48,0	0,9931	44,5	0,9926	40,0
0,9935	47,5	0,9930	44,0		

Analytische Methoden zur Bestimmung der Bestandtheile im flüssigen Toluidin führen nicht zu sicheren Ergebnissen, sind aber zahlreich vorgeschlagen worden. So bringt Rosenstiehl (Bl. 17. 7) 0,2—0,4 cc des Toluidins aus einer in $^1/_{100}$ cc getheilten Pipette in einen Erlenmeyer'schen Kolben, wägt sie, giebt 80 g Aether zu und darauf 40 cc einer Lösung von 1,062 g Oxalsäure in 250 g Aether. Nach zwei Stunden wird der entstandene Niederschlag von saurem p-Toluidin-Oxalat auf ein trockenes Filter gebracht, mit 40 cc Aether ausgewaschen, mit dem Filter getrocknet, auf ein gewogenes Uhrglas gebracht und gewogen. — Häussermann (Ch. Ind. 1887. 55) giebt 10 g des Toluidins zu einer in einer Porzellanschale auf 70—75° erhitzten Lösung von 80 g krystallisirter Oxalsäure in 750 cc Wasser und 43 cc Salzsäure (22° Bé.), erwärmt unter Umrühren, bis etwa ausgeschiedenes Oxalat völlig gelöst ist und lässt dann unter zeitweiligem Bewegen der Flüssigkeit langsam abkühlen, bis eine eben sichtbare Ausscheidung von Oxalat an der Oberfläche erscheint, was bei 30—35° eintritt. Sobald eine geringe Menge auskrystallisiert ist und eine Pause in der Krystallisation eintritt, wird rasch durch leicht durchlässige Leinengewebe filtriert, mit einigen Tropfen Wasser nachgewaschen und schwach abgepresst. Hat diese erste Krystallisation ein weisses, mattes und glanzloses Ansehen, so filtrirt man nach kurzem Stehen abermals und wiederholt diese Operation bis an Stelle der Schuppen krystallinische Salzmassen mit stark glänzenden Flächen auftreten, die aus reinem o-Toluidin-Oxalat bestehen. Die einzelnen Krystallfraktionen werden der Reihe nach mit einer Natriumkarbonatlösung im Wasserdampfstrome destillirt. Wird das Destillat beim blossen Umrühren fest, so wird die Masse nach dem Trocknen als p-Toluidin gewogen, erstarrt es erst bei Berührung mit einem Krystall reinen p-Toluidins, so wird nur die Hälfte des Gewichts als p-Toluidin in Anrechnung gebracht. Bleibt bereits die erste Fraktion unter diesen Bedingungen flüssig, so kann das Produkt als frei von p-Verbindung gelten.

Xylidine $C_6H_3.(CH_3)_2.NH_2$.

Von den sechs möglichen und bekannten Isomeren kommen in dem aus rohem Xylol gewonnenen Xylidin vier vor, zwei in der Hauptmenge, die beiden anderen nur ganz untergeordnet. Die Hauptbestandtheile sind as-m-Xylidin ($NH_2 : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 4$) und p-Xylidin ($NH_2 : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 5$).

m-Xylidin, ca. 70 % des käuflichen Xylidins, hat den Siedepunkt 212°, das spez. Gew. 0,9184 bei 25°. Ein farbloses, am Licht bald dunkel werdendes Oel. Es bildet ein schwerlösliches, gut krystallisirendes Chlorhydrat.

p-Xylidin bildet ca. 20 % des käuflichen Xylidins. Sein Siedepunkt liegt bei 215°, das spez. Gew. ist 0,980 bei 15°. Farblose, an der Luft bald gelb werdende Flüssigkeit.

Für die Darstellung dieser reinen Xylidine geht man am besten von reinen Xylolen aus; reines p-Xylidin wird aus Rohxylol nach dem D. R. P. 71969 (Beyer & Co.) erhalten.

Technisches Xylidin besteht wesentlich aus den eben besprochenen Verbindungen und entsteht bei der Nitrirung und Amidirung des Rohxylols. Verwendung findet es fast ausschliesslich zur Fabrikation von Azofarbstoffen. Da sich hiefür besonders die m-Verbindung eignet, ist häufig eine Trennung nothwendig. Beim Versetzen mit roher, überschüssiger Salzsäure scheidet sich ein Krystallbrei ab, der wesentlich aus salzsaurem m-Xylidin besteht. Eine andere Trennung ist die von Limpach (D. R. P. 39947). Er vermischt das technische Xylidin mit Essigsäure, worauf m-Xylidinacetat auskrystallisirt.

Aus der Mutterlauge fällt Salzsäure p-Xylidinchlorhydrat, während o-Xylidin in Lösung bleibt. Man erhält ca. 50 % m-, 25 % p- und 25 % o-Xylidin. — Ein von Witt (D. R. P. 34854) angegebenes Verfahren zur Trennung der Xylidinisomeren beruht auf der verschiedenen Löslichkeit ihrer Sulfosäuren bezw. der Natriumsalze derselben. Die Wiederabspaltung der Sulfogruppe wird durch Erhitzen mit Salzsäure auf 180 ° oder durch trockene Destillation bewirkt.

ps-Cumidin $C_6H_2.(CH_3)_3.NH_2$.

Das unsymmetrische Amidotrimethylbenzol ($NH_2 : CH_3 : CH_3 : CH_3 = 1:2:4:5$) ist ein krystallinischer Körper vom Schmelzpunkt 63 ° und Siedepunkt 235 bis 236 °. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und wurde zuerst von Schaper (Z. N. F. [3.] 12, vergl. Ber. **15.** 1145. Anm.) aus ps-Cumol dargestellt. Im Grossen wird es jetzt nach dem Verfahren der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin (D. R. P. 22265) durch Erhitzen von m-Xylidin mit Methylalkohol und Salzsäure auf 280 bis 290 ° erzeugt. Das auf diese Weise erhaltene rohe salzsaure Cumidin wird in das schwer lösliche Nitrat umgewandelt und dieses auf einer Centrifuge von der Mutterlauge befreit und mit wenig Wasser gewaschen. Man erhält Nitrate der verschiedenen isomeren Cumidine und Xylidine. Sie werden auf die übliche Weise in die Basen übergeführt und der fraktionirten Destillation unterworfen. Der zwischen 225 und 245 ° übergehende Theil erstarrt krystallinisch. Das ps-Cumidin findet zur Darstellung rother Azofarbstoffe Anwendung.

Monomethylanilin $C_6H_5.NHCH_3$.

Zur Darstellung erhitzt man gleiche Moleküle von salzsaurem Anilin und Methylalkohol auf 200 °. Diese Reaktion verläuft nach der Formel:

$$C_6H_5.NH_2, HCl + CH_3OH = C_6H_5.NHCH_3, HCl + H_2O,$$

erfordert aber einen Methylalkohol, der frei ist von Aceton, welches durch Kondensation mit der Base die Ausbeute sehr stark beeinträchtigen würde.

Man lässt die Materialien in gusseisernen Autoklaven auf einander wirken, die entweder auf ihrer inneren Fläche emaillirt oder, meistens, mit dünnem emaillirtem Einsatzgefäss versehen sind. Solche, für derartige Zwecke sehr vielfach verwendete Druckapparate sind nebenstehend abgebildet, wie sie von de Dietrich & Co. in Niederbronn geliefert werden. Fig. 322 zeigt im Durchschnitt einen Autoklaven mit Einsatz für direkte Heizung, Fig. 323 die Ansicht eines solchen für Oelbadheizung, ohne weiteres verständlich. Nach dem Erkalten wird das Methylanilin aus dem Reaktionsgemisch mit Wasserdampf abgetrieben.

Geigy & Co. (D. R. P. 75854) kondensiren Anilin mit Formaldehyd in Gegenwart von Alkali und reduziren die so entstandenen Anhydroformaldehydbasen durch Behandlung mit Zinkstaub.

Farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 190 bis 191 °; spez. Gew. 0,976 bei 15 °. Es ist eine schwache Base und bildet leicht lösliche, schwer krystallisirende Salze.

Dimethylanilin $C_6H_5.N(CH_3)_2$.

Die Darstellung befolgt entweder die oben zuerst für Monomethylanilin angegebene Methode, nur unter Zugrundelegung des Verhältnisses von 1 Mol. Anilin auf 2 Mol. Methylalkohol, oder benutzt die Einwirkung von Chlormethyl auf Anilin (Wurtz, Dict. d. Chim. Suppl. 157; D. 230. 354). Dafür wird nach der Gleichung:

$$C_6H_5 . NH_2 + 2\,NaOH + 2\,CH_3Cl = C_6H_5N(CH_3)_2 + 2\,NaCl + 2\,H_2O$$

ein Gemenge von Anilin und Natronlauge (oder der äquivalenten Menge von Kalkmilch) in einem mit Rührwerk versehenen Druckkessel auf

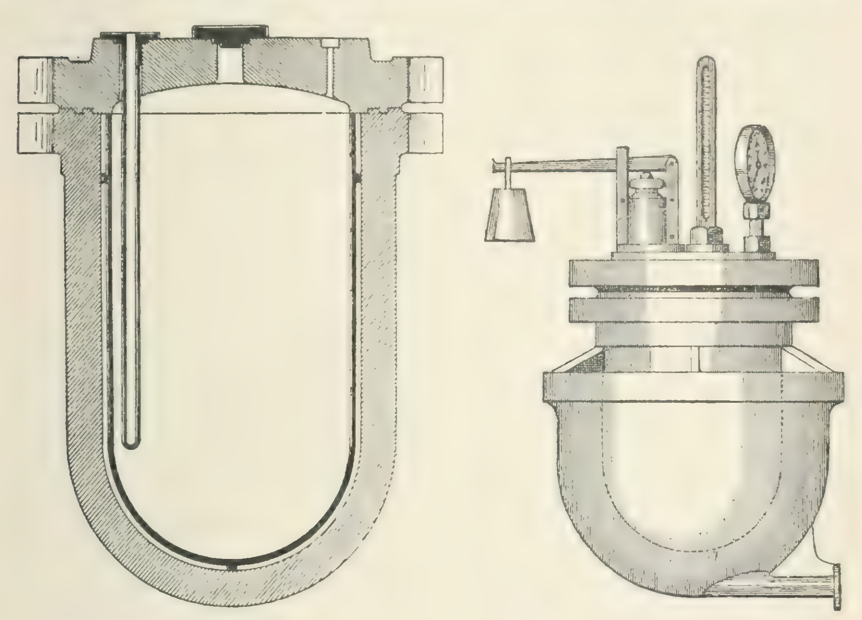


Fig. 322. Autoklave für direkte Heizung. Fig. 323. Autoklave für Oelbadheizung.

100° erhitzt und unter fortwährendem Rühren die berechnete Menge Chlormethyl zugegeben, wobei der Druck 6 Atm. nicht übersteigen darf.

Aus den Reaktionsmassen wird die Base (bei Anwendung von Anilinsalz und Methylalkohol nach Uebersättigung mit Alkali) durch Wasserdampf abgetrieben und bei der Rektifikation die Fraktion 198 bis 205° für sich aufgefangen.

Farblose, bei 0,5° erstarrende, bei 192° siedende Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,9553 (15°); schwache Base mit schwer krystallisirenden Salzen.

Zur Prüfung des Dimethylanilins auf seine Reinheit genügt die Bestimmung des Siedepunktes nicht, weil er dem des Monomethylanilins zu nahe steht. Die grosse Wichtigkeit der Base für die Farbenfabrikation macht es erforderlich, die hauptsächlichsten Verunreinigungen, die vorhanden sein können, Anilin und Monomethylanilin, einzeln darin zu bestimmen.

Zur Bestimmung des Monomethylamins im Dimethylanilin wendet man eine thermochemische Probe an. Man mischt je 5 cc der Base und Essigsäureanhydrid, die vorher beide für sich auf Lufttemperatur gebracht worden sind und beobachtet die auftretende Temperaturerhöhung. Je ein Thermometer-

grad entspricht ½ % Monomethylanilin. Hiebei ist zu beachten, dass ganz reines Dimethylanilin bei obiger Probe eine Temperaturerniedrigung bis zu 1° hervorbringt, was bei der Berechnung zu berücksichtigen ist.

Zur Bestimmung des Anilins (Reverdin und de la Harpe, Ch.-Z. 1889. 387) löst man 7—8 g des zu untersuchenden Gemisches in 28—30 cc Salzsäure und verdünnt mit Wasser auf 100 cc. Ausserdem bereitet man eine titrirte Lösung von R-Salz, welche davon in 1 l eine mit 10 g Naphtol äquivalente Menge enthält. 10 cc der Lösung der Basen verdünnt man mit etwas Wasser und Eis, fügt zur Diazotierung so viel Natriumnitrit hinzu, als wenn man nur Anilin allein hätte und giesst nach und nach das Reaktionsprodukt in eine abgemessene, mit einem Ueberschuss von Natriumkarbonat versetzte Menge R-Salzlösung. Der gebildete Farbstoff wird mit Kochsalz gefällt, filtrirt und das Filtrat durch Hinzufügen von Diazobenzol bezw. R-Salz auf einen Ueberschuss des einen oder andern dieser Körper geprüft. Durch wiederholte Versuche stellt man das Volumen R-Salzlösung fest, welches nöthig ist, das aus den 10 cc Basengemischlösung entstandene Diazobenzol zu binden.

Zur Bestimmung des Dimethylanilins selbst empfehlen Boasson und Nölting (B. **10.** 795; vergl. A. **190.** 150) ein Verfahren, das auf dem verschiedenen Verhalten der sekundären und tertiären Basen gegen salpetrige Säure beruht. Die ersteren bilden in Aether lösliche, nicht basische Nitrosamine, die letzteren nehmen die Nitrosogruppe im Kern auf und geben basische Nitrosokörper, deren Salze in Aether löslich sind.

Verwendung findet das Dimethylanilin zur Darstellung des Nitrosodimethylanilins, des Bittermandelölgrüns und Methylvioletts.

p-Nitrosodimethylanilin $C_6H_4.N(CH_3)_2.NO$.

Die Darstellung beruht auf der Einwirkung von salpetriger Säure auf tertiäres Monamin. Die Badische Anilin- und Sodafabrik wendet folgendes Verfahren an (D. R. P. 1886): 10 kg Dimethylanilin werden in 30 kg konzentrirter Salzsäure und 200 l Wasser gelöst, in die erkaltete Lösung werden 5,7 kg (1 Molekül) reines Natriumnitrit (in 200 l Wasser gelöst) unter fortwährendem Rühren während 5 bis 6 Stunden einlaufen gelassen. Dabei scheidet sich das salzsauere Nitrosodimethylanilin in Form gelber Krystallnadeln aus.

Die freie Base bildet grüne Blätter vom Schmelzpunkt 92°, die mit Wasserdampf etwas flüchtig sind.

Nitrosodimethylanilin ist Ausgangsprodukt für eine grosse Reihe von Farbstoffen (Methylenblau u. s. w.).

Aethylanilin $C_6H_5.NHC_2H_5$.

Die Darstellung ist der des Monomethylanilins völlig analog. Farblose, bei 204° siedende Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,954 (bei 18°).

Diäthylanilin. $C_6H_5.N(C_2H_5)_2$.

Wird nach einem ganz analogen Verfahren (Städel, D. R. P. 21241) wie das Dimethylanilin hergestellt. Die Prüfung geschieht meistens durch Siedepunkts- und spez. Gew.-Bestimmung, gründet sich aber auch auf das Verhalten zu Essigsäureanhydrid. Auch hier lässt sich der Gehalt an Monoäthylanilin durch die beim Mischen auftretende Temperaturerhöhung nachweisen. Das Diäthylanilin findet weitgehende Verwendung bei der Fabrikation des Brillantgrüns.

Farbloses, bei 213,5° siedendes Oel vom spez. Gew. 0,936 bei 18°. An der Luft wird es nicht braun gefärbt.

Diphenylamin $NH(C_6H_5)_2$.

Man erhält es durch Erhitzen von Anilin mit salzsauerem Anilin in Autoklaven bei 220 bis 230°. Das Reaktionsprodukt wird noch warm mit Salzsäure und nach Bildung der Chlorhydrate mit viel Wasser behandelt. Hiebei geht salzsaueres Anilin in Lösung, das salzsauere Diphenylamin wird in Säure und Base zerlegt. Die letztere, welche als ein bald erstarrendes Oel oben schwimmt, wird abgehoben, ausgewaschen und schliesslich durch Destillation über freiem Feuer oder durch Dampf gereinigt. Die Ausbeute beträgt bis zu 70 %.

In reinem Zustande farblose Blätter vom Schmelzpunkt 54°, Siedepunkt 310°. Der Geruch ist blumenähnlich, der Geschmack brennend. In Wasser ist es fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aether. Salpetersäure nitrirt es unter heftiger Einwirkung zu Hexanitrodiphenylamin.

Das Diphenylamin des Handels muss eine feste, schwach gelb gefärbte, nicht schmierige Masse darstellen, welche annähernd den richtigen Schmelzpunkt zeigt und sich an der Luft erst nach längerer Zeit bräunt. Durch Chlorkalklösung darf sich kein Anilin nachweisen lassen. Das Diphenylamin findet Verwendung zur Darstellung von Diphenylaminblau, Diphenylaminorange und Aurantia.

Methyldiphenylamin $N.CH_3.(C_6H_5)_2$.

Zur technischen Darstellung wird ein Gemenge von 100 kg Diphenylamin, 68 kg Salzsäure (1,17) und 24 kg Methylalkohol 10 Stunden lang bei 10 bis 15 Atm. Druck auf 250 bis 300° erhitzt. Die gebildeten Basen werden mit Natronlauge ausgefällt, abgegossen und destillirt. Dann wird das Methyldiphenylamin durch Behandlung mit Salzsäure vom anhaftenden Diphenylamin befreit, welches ein festes Salz bildet, während das Chlorhydrat des Methyldiphenylamins flüssig ist. Letzteres wird durch Behandeln mit viel Wasser zerlegt und die Base zur Reinigung destillirt. Sie findet Anwendung zur Darstellung von Farbstoffen, welche mit den aus Diphenylamin gewonnenen verwandt sind.

Bei 282° siedendes Oel von schwach basischem Charakter. Seine Salze sind unbeständig und werden leicht durch Wasser zerlegt.

Naphtylamine $C_{10}H_7.NH_2$.

Die beiden Naphtylamine spielen als Zwischenprodukte für die Fabrikation sehr vieler Farbstoffe eine wichtige Rolle. Bildung und technische Darstellung des α-Naphtylamins sind denen des Anilins durchaus ähnlich. Auch das α-Naphtylamin wird durch Reduktion aus dem α-Nitronaphtalin mittelst Eisen und Salzsäure erhalten. Man wendet hier zweckmässig einen Ueberschuss von Eisen an und auch etwas mehr Salzsäure. Witt (Ch. Ind. **1887**. 215) empfiehlt die Anwendung von 800 kg Eisen und 40 kg Salzsäure auf 600 kg lufttrockenes α-Nitronaphtalin. Man arbeitet so, dass man Eisen und Salzsäure unter Zusatz von Wasser mischt, anwärmt und nun unter stetigem Rühren das Nitronaphtalin portionsweise zugiebt. Da weder Nitronaphtalin noch Naphtylamin in nennenswerthen Mengen mit Wasserdampf flüchtig sind, ist die Anwendung von Kühlern überflüssig. Die Dämpfe werden am besten durch weite Abzugsrohre ins Freie gelassen. Die Temperatur ist auf ca. 70° zu halten. Nach Beendigung der Nitro-

naphtalinzugabe lässt man das Rührwerk, immer unter Einhaltung der angegebenen Temperatur, noch etwa 6 bis 8 Stunden im Gange. Die Vollendung der Reaktion erkennt man an der klaren Löslichkeit des aus der Reduktionsmasse erhaltenen Destillats in Salzsäure. Dasselbe soll von hellbrauner Farbe sein, während gelbe Farbe andeutet, dass die Reaktion noch nicht vollendet ist. Dann wird gelöschter Kalk bis zur alkalischen Reaktion zugesetzt (ca. 50 kg) und die Masse aus dem Reduktionsapparat entleert. Für die Trennung des gebildeten Naphtylamins vom Eisenschlamm destillirt man die Reduktionsmasse aus sogen. Etagenretorten, flachen gusseisernen Gefässen, in der Regel 3 m lang, 1 m breit und 0,8 m hoch, in denen die Reduktionsmasse auf mehreren über einander befindlichen schmiedeeisernen, flachen Blechen erhitzt wird. Nach dem Beschicken wird kräftig gefeuert und die Temperatur des Kühlwassers auf 50 bis 60° gehalten, damit das bei dieser Temperatur erstarrende Naphtylamin nicht die Kühlröhren verstopfe. Zur leichteren Entfernung der Naphtylamindämpfe schlägt Witt das Einleiten von Wasserdampf vor, den er im Zuleitungsrohr durch die abziehenden Feuergase überhitzt. Dadurch wird die Ausbeute bedeutend erhöht, weil eine Verkohlung an den glühenden Blechen fast ganz vermieden. Das Naphtylamin destillirt, mit etwas Wasser vermischt, als dunkles Oel über und erstarrt in den Vorlagen zu einer schwarzgrauen Krystallmasse. Zur Reinigung genügt einmalige Rektifikation aus einer Destillirblase. Nach Witt's Annahme ist das eigentlich reduzirende Mittel Eisenchlorür, welches während der Reduktion in ein basisches Chlorid übergeführt wird, so dass der Prozess verlaufen würde:

$$24\,FeCl_2 + 4\,C_{10}H_7.NO_2 + 4\,H_2O = 12\,Fe_2Cl_4O + 4\,C_{10}H_7.NH_2.$$

Das basische Chlorid soll nun durch weiteres Eisen wieder zu Oxyduloxyd und Chlorür umgewandelt werden, welch letzteres neues Nitronaphtalin reduziren kann:

$$12\,Fe_2Cl_4O + 9\,Fe = 3\,Fe_3O_4 + 24\,FeCl_2.$$

Eigenschaften. Das α-Naphtylamin bildet in reinem Zustande farblose, bei 50° schmelzende Blättchen, die leicht sublimiren und bei 300° sieden. In Wasser ist das α-Naphtylamin schwer löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Bei längerem Stehen an der Luft wird es braun. Es ist eine wohl charakterisirte Base und liefert eine Reihe gut krystallisirender Salze.

Das technische α-Naphtylamin wird neuerdings in grosser Reinheit dargestellt. Es kommt als fast farblose, höchstens an der Oberfläche schwarzbraun gefärbte Masse in den Handel. Für ein brauchbares Handelsprodukt wird die annähernde Richtigkeit des Schmelzpunktes verlangt, sowie die fast klare Löslichkeit in warmer, verdünnter Salzsäure ohne Hinterlassung öliger Schmieren.

Zur Erkennung des α-Naphtylamins dient sein Verhalten gegen Eisenchlorid und gegen salpetrige Säure. Eisenchlorid fällt aus der salzsauren Lösung einen violetten Niederschlag; salpetrige Säure bewirkt in nicht zu sauerer Lösung einen braunrothen Niederschlag von Amidoazonaphtalin, in sehr sauerer Lösung entsteht farbloses Diazonaphtalin.

Das α-Naphtylamin findet ausgedehnte Anwendung zur Darstellung von Farbstoffen, namentlich von Magdalaroth und von Azofarbstoffen.

Das β-Naphtylamin kann nicht in analoger Weise aus dem Naphtalin dargestellt werden wie das α-Naphtylamin, weil beim Nitriren stets nur α-Nitronaphtalin entsteht. Es wird in grösseren Mengen

ausschliesslich durch Einwirkung von Ammoniak auf β-Naphtol nach folgender Gleichung gewonnen:

$$C_{10}H_7.OH + NH_3 = C_{10}H_7.NH_2 + H_2O.$$

Diese leichte Substituirbarkeit der Hydroxylgruppe ist merkwürdigerweise nur beim β-Naphtol beobachtet worden, nicht beim Phenol, Kresol und α-Naphtol. Die technische Darstellung des β-Naphtylamins lässt man meist nach dem Verfahren der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. 14612; vergl. Merz und Weith, B. **13.** 299) in drei mit einander gasdicht verbundenen eisernen Autoklaven sich vollziehen. Im ersten Kessel befindet sich die berechnete Menge starker Ammoniakflüssigkeit. Das durch Erhitzen ausgetriebene Ammoniak wird im zweiten Druckgefäss durch Aetzkalk getrocknet und tritt zu dem im dritten Autoklaven befindlichen auf 150 bis 160° erhitzten β-Naphtol. Die Umwandelung erfolgt langsam und giebt sich durch die allmälige Abnahme des Druckes zu erkennen. Nach 60- bis 70stündigem Erhitzen ist etwa die Hälfte des β-Naphtols umgewandelt; man unterbricht nun zweckmässig die Operation, entfernt das unangegriffene β-Naphtol durch Behandlung mit Natronlauge und entzieht dem ungelösten Rückstande das β-Naphtylamin durch verdünnte Salzsäure. Ungelöst bleibt β-Dinaphtylamin, dessen Menge mit erhöhter Temperatur und längerer Dauer der Operation zunimmt. Einfacher (nach demselben Patent) ist folgendes Verfahren: 10 kg β-Naphtol, 4 kg Aetznatron und 4 kg Salmiak werden nach sorgfältigem Mischen in einem Autoklaven 60 bis 70 Stunden auf 160° erhitzt und wie oben weiter behandelt.

Eigenschaften. β-Naphtylamin bildet in reinem Zustande weisse, glänzende, geruchlose Blättchen, die bei 112° schmelzen. Es siedet bei 294°, ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether. Mit Wasserdampf ist die Base flüchtig. Das technische Produkt bildet harte zusammengeschmolzene Massen. Es soll nicht nach α-Naphtylamin riechen, annähernd den richtigen Schmelzpunkt zeigen und sich möglichst vollständig in verdünnter Salzsäure lösen. Verunreinigungen, wie Naphtol und Dinaphtylamin lassen sich leicht durch ihre Unlöslichkeit in verdünnter Salzsäure nachweisen. Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, rufen keine charakteristischen Farbenreaktionen hervor. Salpetrige Säure giebt einen ziegelrothen Niederschlag von β-Amidoazonaphtalin, in sehr saurer Lösung entsteht nur die Diazoverbindung. Das β-Naphtylamin dient besonders zur Darstellung rother Azofarbstoffe.

Naphtylphenylamin $C_{10}H_7.NH.C_6H_5$.

Die α-Verbindung entsteht durch Erhitzen von salzsauerem Anilin mit α-Naphtylamin auf 240° (Girard u. Vogt, J. **1871.** 718; Streiff, A. **209.** 152) oder durch Erhitzen von α-Naphtol mit Anilin oder salzsauerem Anilin (D. R. P. 14612). Es ist eine sehr schwache Base, in verdünnten Säuren unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. In reinem Zustande schmilzt die Verbindung bei 62°, siedet bei 226° bei 15 mm Druck.

Das Handelsprodukt bildet schwach braun gefärbte Kuchen, über deren Reinheit der Schmelzpunkt entscheidet. Die Verbindung findet zur Darstellung des Viktoriablaus Verwendung.

Phenylendiamin $C_6H_4(NH_2)_2$.

Von den drei Isomeren sind für die Farbenfabrikation nur die m- und p-Verbindung wichtig.

m-Phenylendiamin bildet sich bei der Reduktion des m-Dinitrobenzols. Im Grossen dient als Reduktionsmittel Eisen und Salzsäure. Die Verbindung wird ihrer geringen Beständigkeit wegen nicht isolirt, sondern in der bei der Reduktion erhaltenen Lösung sofort weiter verarbeitet. Vielfach wird auch jetzt das Chlorhydrat dargestellt, zu dessen Bereitung man 200 kg Dinitrobenzol mit 300 l Wasser in einem Reduktionsapparat durch eingeleiteten Dampf ins Sieden bringt, 16 kg Salzsäure und dann langsam 420 bis 450 kg Eisen zusetzt. Die Reaktion darf nicht unterbrochen werden, weil bei ihrem Wiederbeginn sehr häufig Explosionen eintreten. Nach Beendigung der Reduktion (ein Tropfen, auf Filtrirpapier gebracht, darf nicht mehr gelb, sondern muss braun gefärbt sein) wird langsam calc. Soda bis zur alkalischen Reaktion zugesetzt, wodurch das gelöste Eisen ausfällt, die Masse mit etwa 1000 l Wasser ausgekocht und die Lösung mittelst Filterpresse vom Eisenschlamm getrennt. Das Filtrat wird in bleiernen Pfannen stark eingedampft und durch starke Salzsäure das gelbe salzsauere m-Phenylendiamin ausgefällt. Das Salz wird ausgeschleudert und getrocknet.

Das reine m-Phenylendiamin bildet feine Nadeln, die bei 63° schmelzen, bei 287° sieden und in Wasser leicht löslich sind. Das technische Produkt muss ziemlich hell gefärbt und die wässerige Lösung klar sein. Verwendung findet das m-Phenylendiamin zur Darstellung von Bismarckbraun und Chrysoïdin.

Das homologe m-Toluylendiamin (dargestellt aus dem Dinitrotoluol) kommt ebenfalls fast immer in wässeriger Lösung zur Verarbeitung.

p-Phenylendiamin wird meistens durch Reduktion des p-Nitranilins, sowie des Amidoazobenzols (Boasson, D. R. P. 34472), das in Anilin gelöst ist, mit Schwefelwasserstoff dargestellt. Der Körper kommt als freie Base in den Handel.

Das reine Produkt bildet wasserlösliche Krystalle vom Schmelzpunkt 147°, Siedepunkt 267°. Das Handelsprodukt bildet dunkelbraune bis schwarze Krystallkuchen. Sie sollen auf frischen Bruchstellen eine möglichst helle Färbung haben, sich in verdünnter heisser Salzsäure klar lösen und annähernd den richtigen Schmelzpunkt zeigen. Die p-Verbindung dient zur Darstellung wasserlöslicher Induline.

Benzidin $C_{12}H_8.(NH_2)_2$ und o-Tolidin $C_{14}H_{12}.(NH_2)_2$.

Die p-Diamidoprodukte des Diphenyls und des o-Ditolyls werden durch Reduktion der Nitrokörper in alkalischer Lösung mit Zinkstaub dargestellt. Hiebei bilden sich zunächst Hydrazokörper, die sich mit Mineralsäuren zu Benzidin resp. Tolidin umlagern.

$$C_6H_5\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{N}} - \overset{\displaystyle H}{\overset{|}{N}}C_6H_5 + 2\,HCl = HCl,\,NH_2.C_6H_4.C_6H_4.NH_2.HCl.$$

Beim Arbeiten mit kleineren Mengen wendet man vortheilhaft eine alkoholische Lösung der Nitrokörper an, setzt etwas alkoholische Na-

tronlauge zu und trägt langsam so lange Zinkstaub ein, bis die Flüssigkeit entfärbt ist. Bei grösseren Mengen ist der Alkohol, falls gute Rührwerke angewendet werden, nicht nöthig. Man erhält zunächst ein Gemenge von Zinkoxyd und Hydrazobenzol; ersteres wird durch Digeriren mit kalter, verdünnter Salzsäure entfernt und der Hydrazokörper durch Kochen mit Salzsäure in das Chlorhydrat des Benzidins übergeführt. Die Filtrate werden zur Darstellung der schwer löslichen Sulfate mit Schwefelsäure versetzt; der fallende Krystallbrei wird gut ausgewaschen und bildet gewöhnlich noch in feuchtem Zustande das Handelsprodukt, das nun zu Farbstoffen weiter verarbeitet wird. Aber auch die freien Basen kommen in den Handel.

Das reine Benzidin bildet farblose, bei 122° schmelzende Blättchen, das o-Tolidin glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 128°. Für die Werthbestimmung der als Handelsprodukte vorkommenden Basen sind das Aussehen, der Schmelzpunkt, die vollständige Löslichkeit in verdünnter Salzsäure und ein etwaiger Aschengehalt massgebend. Zur Werthbestimmung der als feuchte Pasten in den Handel kommenden Sulfate ist die Titration mit Natriumnitrit nöthig, die in ziemlich stark sauerer Lösung vorzunehmen ist.

Die Basen finden Verwendung zur Darstellung Baumwolle direkt färbender (sogen. substantiver) Azofarbstoffe (Congo, Chrysamin) und des Palatinorange.

Nitranilin $C_6H_4.NO_2.NH_2$.

Alle drei Isomere, hauptsächlich aber die m- und p-Verbindungen, werden zur Darstellung von Farben bereitet. Die o-Verbindung wurde ursprünglich nach dem Verfahren von Nietzki und Benckiser (B. 18. 294) dargestellt. Später hat A. Wülfing (D. R. P. 65212) folgendes Verfahren angegeben: Oxanilid, mit Schwefelsäure erwärmt, liefert Oxanilidosulfosäure. Diese wird nitrirt und die erhaltene Dinitrooxanilidosulfosäure mit Salzsäure unter Druck erhitzt. Nach einem zweiten Patent Desselben (D. R. P. 66060) gelingt die Abspaltung des Oxalylrestes schon beim Erhitzen mit bei 120 bis 150° siedender Schwefelsäure in offenen Gefässen. Das o-Nitranilin bildet bei 71,5° schmelzende Krystalle.

Das m-Nitranilin wird durch partielle Reduktion des Dinitrobenzols mit Eisen und Salzsäure (Anilinölfabrik A. Wülfing, D. R. P. 67018) oder Schwefelammonium dargestellt; ausserdem aus Anilin nach einem Patent von Iwan Levinstein (D. R. P. 30889): 10 kg salpetersaures Anilin werden möglichst fein gepulvert und in sehr kleinen Portionen in 40 kg konzentrirte Schwefelsäure, welche auf — 5° abgekühlt ist, unter gutem Rühren eingetragen. Die Temperatur darf nicht über + 5° steigen. Hierauf wird die Lösung in 400 l Wasser gegossen und vorsichtig mit Natronlauge versetzt. Der ausfallende Niederschlag wird ausgewaschen, gepresst und in Salzsäure gelöst, worauf man das Chlorhydrat auskrystallisiren lässt oder die Base abscheidet.

Die m-Verbindung bildet gelbe Prismen. Schmelzpunkt 114°; Siedepunkt 285°. Sie ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich.

Das p-Nitranilin wird aus p-Nitracetanilid dargestellt. Dieses bildet sich beim Nitriren des Acetanilids nach den Angaben von E. Nölting und A. Collin (B. 17. 262) auf folgende Weise: 1 kg Acetanilid wird in der Hitze in 1 kg Eisessig gelöst und nach dem Erkalten mit 4 kg Schwefelsäure von 66° Bé. gemischt. In diese

mit Eis und Kochsalz gekühlte Lösung lässt man 0,590 kg Salpetersäure (1 Molekül) von 1,478 spez. Gew., gelöst in 1,2 kg Schwefelsäure von 66° Bé. einlaufen. Die Mischung wird nach einiger Zeit in Eiswasser gegossen, wobei sich das p-Nitracetanilid ausscheidet. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure oder starker Salzsäure geht es in p-Nitranilin über.

Dieses bildet in reinem Zustande lange, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 147°, die sich in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht lösen.

Der Reingehalt der Handelsprodukte lässt sich am besten durch Titriren mit Natriumnitrit bestimmen. Alle drei Isomere werden zur Darstellung von Azofarbstoffen verwendet.

Als Derivate dieser Basen sind folgende — vorwiegend zur Darstellung der Azofarbstoffe dienenden — Amidosulfosäuren zu erwähnen:

a. Amidobenzolsulfosäuren.

Sulfanilsäure (p-Amidobenzolsulfosäure) bildet sich aus Anilin bei der Behandlung mit Schwefelsäure durch Umsetzung aus dem zunächst entstandenen sauren schwefelsauren Anilin in der Hitze:

$$C_6H_5.NH_2, H_2SO_4 = C_6H_4.NH_2.SO_3H + H_2O.$$

Die Darstellung im Grossen befolgt fast ausschliesslich das von Nevile und Winther (B. 13. 1940) herrührende Verfahren. 100 kg reines Anilin werden in 105 kg Schwefelsäure, die sich in einem mit Rührwerk und Kühler versehenen eisernen, innen verbleiten Kessel befinden, unter tüchtigem Rühren eingetragen; die geschmolzene Masse wird auf Bleche vertheilt und in einem Backofen einen Tag auf 200 bis 250° erhitzt. Die Gleichmässigkeit der Temperatur wird am besten durch Heizung mit überhitztem Wasserdampf erreicht. Nach dem Erkalten wird die, eine graue, blasige Masse bildende Sulfanilsäure in Wasser gelöst und die Lösung filtrirt, die nun direkt auf Farbstoffe weiter verarbeitet werden kann.

Die Sulfanilsäure bildet in reinem Zustande farblose Krystalle, die in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht löslich sind. Sie bildet mit Alkalien gut krystallisirende Salze.

Der Gehalt an reiner Sulfanilsäure im technischen Produkt kann bei dem starken Säurecharakter der Verbindung durch Titriren mit Normallauge ermittelt werden. Besser ist die Bestimmung der Sulfanilsäure durch Diazotierung (Titriren mit Natriumnitrit); das event. vorhandene unveränderte Anilin muss vorher, nach dem Alkalisiren der ganzen Masse, mit Wasserdampf abgetrieben werden. Die Sulfanilsäure kommt gegenwärtig in Form ihres schön krystallisirenden Natriumsalzes in den Handel, das die Formel $C_6H_6NSO_3Na + 2H_2O$ besitzt. Die Säure ist Zwischenprodukt für die Darstellung vieler Azofarbstoffe (z. B. Naphtolorange, Diphenylaminorange).

Die isomere m-Amidobenzolsulfosäure wird aus der durch Sulfuriren von Nitrobenzol erhaltenen m-Nitrobenzolsulfosäure durch Reduktion dargestellt. Sie unterscheidet sich von der p-Säure durch ihre grössere Löslichkeit und findet ebenfalls in der Farbentechnik Anwendung. Die Prüfung geschieht wie bei der p-Säure.

b. Amidonaphtalinmonosulfosäuren.

α-Naphtylamin-α-sulfosäure 1:4 (Naphtionsäure), entdeckt von Piria (A. 78. 31), wird dargestellt durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure oder Kaliumbisulfat auf α-Naphtylamin in der Wärme (Schmidt und Schaal, B. 7. 1367; Erdmann, A. 275. 193), durch Erhitzen gleicher Moleküle α-Naphtylamin und Schwefelsäure auf 180 bis 200° (Nevile und Winther, B. **13.** 1948; Witt, B. **19.** 56) oder durch Erhitzen von 1:4-Chlornaphtalinsulfosäure mit Ammoniak unter Druck auf 200 bis 210° (Oehler, D.R.P. 72336).

α-Naphtylaminmonosulfosäure L 1:5 (Naphtalidinsulfosäure), gefunden von Laurent (C. r. 31. 538), erhalten durch Sulfuriren von α-Naphtylamin in der Wärme — neben der vorigen (Schmidt und Schaal, B. 7. 1369), von Acet-α-naphtalid in der Kälte (Ever und Pick, D.R.P. 42874) oder von α-Nitronaphtalin mit darauf folgender Reduktion (Laurent), durch Nitriren von α-Naphtalinsulfosäure und Reduktion des Produktes (Schöllkopf Anilin-Co., D.R.P. 40571), sowie endlich durch Erhitzen der 1:5-Chlornaphtalinsulfosäure mit Ammoniak unter Druck auf 200 bis 210° (Oehler, D.R.P. 72336).

β-Naphtylamin-γ-monosulfosäure D 2:5 (Dahl'sche Säure), entsteht durch Behandlung von β Naphtylamin mit der dreifachen Menge 20%iger rauchender Schwefelsäure bei 85° (Dahl u. Co., D.R.P. 29084. 32271), durch mehrtägige Einwirkung 3 Thln. konzentrirter Schwefelsäure auf 1 Thl. schwefelsaures β-Naphtylamin bei 15 bis 20° (Dahl u. Co., D.R.P. 32276) oder durch 6stündiges Erhitzen von β-Naphtylamin mit der dreifachen Menge konzentrirter Schwefelsäure auf 100° (Bad. Anilin- und Sodafabrik, D.R.P. 20760; Dahl u. Co., D.R.P. 29084) neben den isomeren Säuren 2:6, 2:7, 2:8, von denen sie durch die verschiedene Löslichkeit der Natrium- und Baryumsalze getrennt wird.

β-Naphtylamin-β-monosulfosäure Br 2:6 (Brönner'sche Säure), gefunden von Prinz und hergestellt durch längeres Erhitzen von Schäffer's β-Naphtolmonosulfosäure 2:6 mit wässrigem Ammoniak im Autoklaven auf 180° (Farbenfabrik vorm. Brönner, D.R.P. 22547).

β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure F 2:7 wird entweder, wie die vorige aus der entsprechenden 2:7-Naphtolmonosulfosäure durch Umsetzung mit 20%igem Ammoniak oder von 2:7-Naphtalindisulfosäure mit Natronlauge und Ammoniak (Cassella u. Co., D.R.P. 43740; Bayer und Duisberg, B. 20. 1432) oder — im Gemenge mit der 2:6-Säure — durch Erhitzen von β-Naphtylamin mit konzentrirter Schwefelsäure über 150° (F. Bayer u. Co., D.R.P. 39925. 41505; Schultz, B. 20. 3159; Aktienges. f. Anilinfabr., D.R.P. 44248. 44249) oder durch Erhitzen der 2:8- oder 2:5-Naphtylaminmonosulfosäure mit Schwefelsäure auf 160° erzeugt (F. Bayer u. Co., D.R.P. 42272. 42273).

c. Amidonaphtalindisulfosäuren.

α-Naphtylamin-ε-disulfosäure 1:3:8 wird durch Reduktion der Nitronaphtalindisulfosäure 1:3:8 erhalten, die durch Sulfuriren von Naphtalin mit rauchender Schwefelsäure oder Schwefelsäurechlorhydrin bei gewöhnlicher Temperatur und nachfolgende Nitrirung entsteht. Trennung von nebenbei entstandener 1:4:8-Säure durch das Natriumsalz.

α-Naphtylamindisulfosäure 1:4:6 (Dahl's Naphtylamindisulfosäure II). Beim Erhitzen von 1 Thl. α Naphtylamin mit 4 bis 5 Thln. 25%iger rauchender Schwefelsäure auf 120° bis zur Wasserlöslichkeit entsteht ein Gemenge von Sulfosäuren, die in Calciumsalze verwandelt und mit 96%igem Alkohol ausgekocht werden. Aus dem hierbei unlöslich gebliebenen Rückstand nimmt siedender 85%iger Sprit das Caloiumsalz der Säure II auf (Dahl u. Co., D.R.P. 41957).

α-Naphtylamindisulfosäure 1:4:7 (Dahl's Naphtylamindisulfosäure III). Das Calciumsalz dieser Säure bleibt bei der bei der vorigen beschriebenen Darstellungsmethode als in 85%igem Sprit unlöslich zurück (Dahl u. Co., D.R.P. 41957).

β-Naphtylamin-α-disulfosäure R 2:3:6, aus 2:3:6-Naphtoldisulfosäure mit wässerigem Ammoniak unter Druck oder mit gasförmigem im offenen Gefässe bei 200 bis 250° (Pfitzinger und Duisberg, B. 22. 398; Landshoff, D.R.P. 27378).

β-Naphtylamin-γ-disulfosäure G 2:6:8, dargestellt durch Erhitzen von schwefelsaurem β-Naphtylamin mit 20 bis 30%iger rauchender Schwefelsäure auf 100 bis 140° bis zu völliger Löslichkeit in Wasser (Gans u. Co., D.R.P. 35019) oder aus 2:6:8-Naphtoldisulfosäure mit Ammoniakgas bei 200 bis 250° (Landshoff, D.R.P. 27378).

4. Phenole.

Naphtole $C_{10}H_7.OH$.

Von den beiden möglichen Isomeren ist das β-Naphtol das bei weitem wichtigere; die α-Verbindung ist nur von untergeordneter Bedeutung. Beide Verbindungen werden aus den entsprechenden Sulfosäuren des Naphtalins durch die Natronschmelze dargestellt. Man benutzt dabei die Eigenthümlichkeit des Naphtalins, beim Behandeln mit Schwefelsäure in der Kälte fast ausschliesslich α-Naphtalinsulfosäure, bei 200° dagegen nur β-Sulfosäure zu geben. Letztere liefert reines β-Naphtol; zur Darstellung des α-Naphtols muss jedoch die α-Sulfosäure von den geringen Mengen sie begleitender β-Sulfosäure getrennt werden, was durch fraktionirte Krystallisation der Calciumsalze

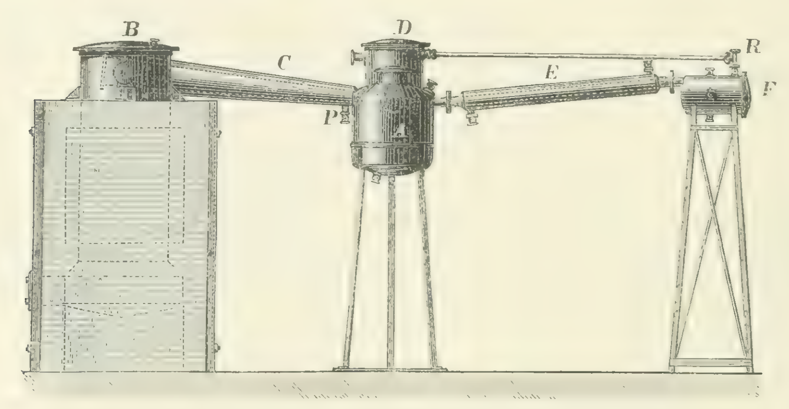


Fig. 324. Naphtoldestillirkessel.

geschieht. Bei der Natronschmelze, die in eisernen, mit Rührwerk versehenen Kesseln vorgenommen wird, trennt sich die Masse bald in zwei Schichten; unten setzt sich das überschüssige Natronhydrat und das gebildete Natriumsulfit ab, darüber lagert sich das geschmolzene Naphtolnatrium. Die beiden Schichten können durch vorsichtiges Ablassen getrennt werden; oder man löst die ganze Schmelze in Wasser, zersetzt das Naphtolnatrium mit Salzsäure oder besser mit Kohlensäure (welche die Wiedergewinnung des Natrons aus dem Karbonat ermöglicht) und reinigt das abgeschiedene Naphtol durch Destillation. Ein dafür geeignetes Destillationsgefäss nach der Konstruktion der Firma C. A. Heckmann in Berlin zeigt Fig. 324.

An die Blase *B*, welche sich in einem Bade von hochsiedendem Oel befindet, schliesst sich ein doppelwandiger, kupferner Kondensator *C*, welcher etwas geneigt liegt und von aussen mit Dampf oder mit heissem Wasser gekühlt wird. Hieran schliesst sich das Gefäss *D* zur Aufnahme des Vorlaufs und ein Gefäss *A*, welches den Hauptheil des Destillats aufnimmt. Beide Gefässe sind innen mit Heizvorrichtung versehen, um zu verhüten, dass die Produkte fest werden. *P* ist ein Hahn zur Entnahme einer Probe aus dem Kondensator. Etwa noch weiter mitgerissene Dämpfe werden durch einen zweiten Kondensator *E*

dem Gefässe *A* wieder zugeführt. Das Gefäss *F*, das mit einer Alkalilösung gefüllt ist, soll die letzten Reste etwa übergerissener Tropfen, „Flocken“, auffangen. Der ganze Apparat ist durch Rohr *R* mit einer gut wirkenden Luftpumpe in Verbindung gesetzt, so dass in allen Theilen eine möglichst vollkommene Luftleere erzielt wird.

α-Naphtol bildet farblose, bei 94° schmelzende Krystalle, die sich in kaltem Wasser schwer, in heissem etwas leichter, in Alkohol, Aether und Benzol sehr leicht lösen. Es zeigt alle für Phenole typischen Reaktionen. Bei 278 bis 280° lässt es sich unter geringer Zersetzung destilliren. Das technische Produkt bildet geschmolzene Krystallmassen, deren Schmelzpunkt etwas niedriger liegt, als

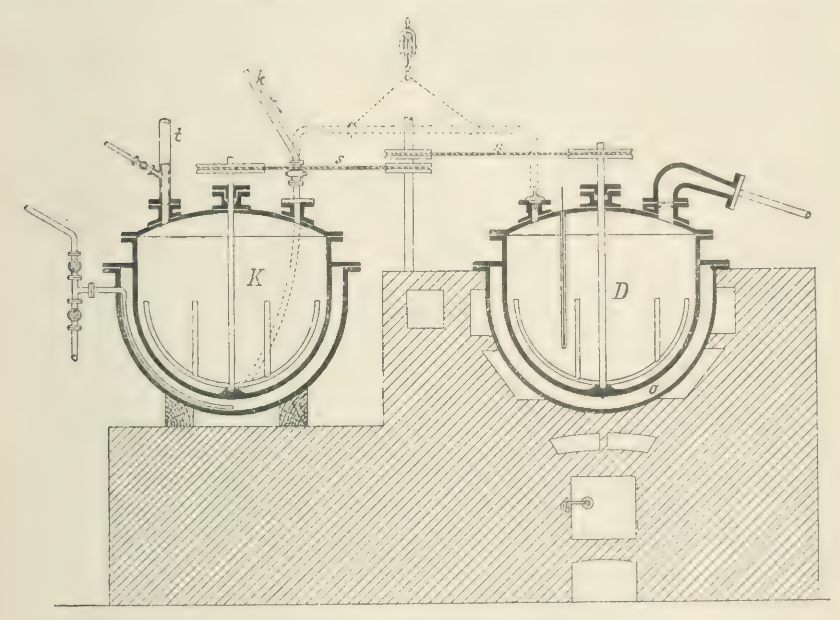


Fig. 325. Benzolsulfurirkessel.

der des reinen Produktes. Die Untersuchung verläuft wie beim β-Naphtol (siehe unten); das Handelsprodukt enthält gewöhnlich kleine Mengen der β-Verbindung. Verwendung findet α-Naphtol namentlich zur Darstellung von Dinitronaphtol und dessen Sulfosäuren.

β-Naphtol bildet in reinem Zustande farblose, bei 128° schmelzende Blättchen, die sich bei 285 bis 290° unter geringer Zersetzung destilliren lassen und bereits tief unter dieser Temperatur sublimiren.

Es ist auch in heissem Wasser schwer löslich, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Sein chemisches Verhalten ist das eines Phenols. Das Handelsprodukt bildet fast farblose, geschmolzene Massen von krystallinischer Struktur. Bei der Untersuchung ist der Schmelzpunkt massgebend, ferner das Aussehen; Naphtol soll möglichst farblos sein und sich an der Luft nicht bräunen; ausserdem soll es möglichst vollkommen von verdünnten Alkalilösungen zu hellen, klaren Flüssigkeiten aufgenommen werden. Auch der Wassergehalt ist von Bedeutung, er wird durch Destillation grösserer Mengen von Naphtol quantitativ bestimmt.

Das β-Naphtol findet ausgebreitete Verwendung bei der Darstellung orangefarbener und rother Azofarbstoffe.

Resorcin $C_6H_4.(OH)_2$.

Das Resorcin bildet sich aus den Disulfosäuren des Benzols beim Schmelzen mit Kali- oder Natronhydrat, nach Degener (J. pr. 20. 319) am ausgiebigsten zwischen 235 und 270°. Für die Herstellung im Grossen darf nur ganz reines, toluolfreies Benzol dienen. Es wird aus diesem die Monosulfosäure und dann die m-Disulfosäure dargestellt. Schoop (Fischer's Z. ch. J. 1887. [2.] 1) beschreibt folgende Sulfurirungseinrichtung (Fig. 325):

In den Kessel *K* bringt man durch den Fülltrichter *t* zuerst 650 kg Schwefelsäure (67° Bé.) und fügt hierauf 130 kg Benzol hinzu.

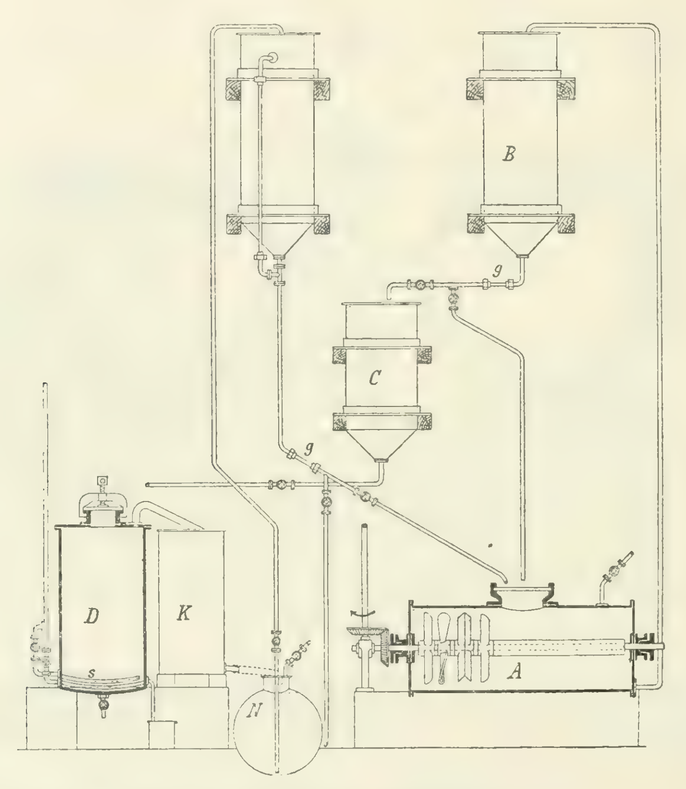


Fig. 326. Schüttelapparat für Resorcindarstellung.

Der Kesselinhalt wird unter fortwährendem Rühren mittelst Seiltrieb *s* während 10 Stunden durch indirekten Dampf erwärmt, so dass der Deckel des Kessels eben warm wird; dabei bildet sich Benzolmonosulfosäure. Zu starke Erwärmung ist zu vermeiden, weil sonst leicht Benzol durch den Kühler *k* herausgeworfen werden kann. Nach dem Erkalten wird die Monosulfosäure in zwei Disulfosäurekessel *D* gepresst. In jeden Kessel kommen also 390 kg der Sulfurirmischung, dazu werden noch 92 kg Sulfat gegeben. Nach Ingangsetzen des Rührwerks wird das Oelbad *o* auf 240° angeheizt. Der Kesselinhalt wird 8 Stunden konstant auf 220 bis 230° gehalten. Die Masse ist dann

fest geworden und besteht der Hauptsache nach aus Benzoldisulfosäure, Schwefelsäure und Natriumbisulfat. Zur Darstellung des Natronsalzes der Benzoldisulfosäure wird die Schmelze in einer Bütte mit Wasser ausgelaugt und mit Kalkmilch neutralisirt. Die schwach alkalische Masse wird durch Filterpressen geschickt, das in eisernen Behältern aufgefangene Filtrat durch direkten Dampf zum Sieden erhitzt und durch Zusatz von 12 kg Soda vom Kalk befreit. Das Filtrat hievon wird bis zur Hautbildung eingedampft und dann in eine Rührpfanne gedrückt, wo das Abdampfen so lange fortgesetzt wird, bis das Rührwerk stecken bleibt. Das disulfosaure Natrium muss weiss und körnig sein und sich in Wasser ohne Rückstand lösen; die Ausbeute beläuft sich auf 210 bis 220 kg; ausserdem werden aus jedem Disulfosäurekessel noch etwa 8 kg Benzol nach Zusatz des Sulfats abdestillirt. Der in

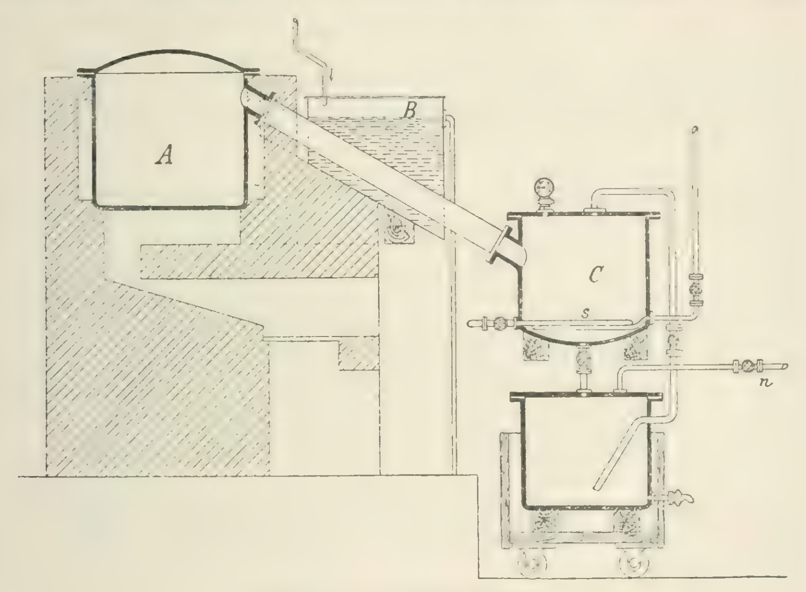


Fig. 327. Resorcindestillirapparat.

den Filterpressen bleibende Kuchen wird noch zweimal mit je 500 l Wasser ausgekocht und filtrirt. Das Filtrat dient zum Lösen neuer Sulfurirmasse.

Zur Ueberführung in Resorcin werden nun 230 kg Aetznatron mit wenigen Litern Wasser in einem mit Rührwerk versehenen eisernen Kessel geschmolzen und dann 125 kg benzoldisulfosaures Natrium möglichst schnell eingetragen. Ist die Masse, die zuerst stark aufschäumt, braun und ölig geworden, so ist die Schmelze beendet; ihre Dauer beträgt etwa 3 Stunden, wobei $2\frac{1}{2}$ auf das Schmelzen des Natrons und $\frac{1}{2}$ auf das Eintragen des Natronsalzes kommen. Die zu einem Kuchen erstarrte Schmelze wird zerkleinert, in Steinguttrögen mit Salzsäure angesäuert und in den Schüttelapparat *A* (Fig. 326) gedrückt. Hier werden noch 75 kg Fuselöl zugefügt und nun etwa 1 Stunde lang tüchtig durchgerührt, darauf die ganze Masse in einen der oben befindlichen Scheidetrichter *B* gedrückt und 1 Stunde ruhig dort stehen

gelassen. Die zuerst abfliessende Lauge kommt wieder in den Extraktor. Sobald im Glasrohr g der Fusel erscheint, wird die Verbindung mit dem Extraktor unterbrochen und der Alkohol in den Sammeltrichter C geleitet. Diese Extraktion mit Fusel wird im Ganzen viermal wiederholt. Der resorcinhaltige Alkohol wird in den mit dem Kühler K ausgestatteten Destillirapparat D gebracht und mit Wasserdampf abgetrieben. Zunächst geht reiner Amylalkohol über, der durch den Drucktopf N in einen Vorrathsbehälter gehoben wird, dann kommt Phenol und zum Schluss reines Wasser. Der im Apparat verbleibende Rückstand — eine wässerige Lösung von Resorcin — wird nun vorsichtig zur Trockne eingedampft und im Vacuum destillirt. Der Destillirapparat zeigt folgende Einrichtung (Fig. 327): A ist die Destillirblase (Inhalt ca. 150 l) mit Thermometer im Deckel, B ein kupferner Kühler, C die Vorlage mit Heizschlange s. Nach Beschicken des Kessels wird die mit Rohr n verbundene Luftpumpe in Gang gesetzt und der Kessel angeheizt. Zuerst gehen Wasser und Phenol über, sobald das Resorcin erscheint, wird der Ablasshahn an der Vorlage geschlossen. Das überdestillirte Resorcin lässt man in Formen laufen. Eine Operation ergiebt 48 bis 50 kg reines Resorcin.

Dasselbe bildet farblose, rhombische Krystalle, die bei 110° schmelzen und unter theilweiser Zersetzung bei 271° destilliren. Es ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, schwer in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Die wässerige Lösung schmeckt süsslich und wird von Eisenchlorid tief violett gefärbt. Mit Phtalsäureanhydrid bei 200° längere Zeit erhitzt, bildet es eine Schmelze, die sich in schwachem Alkali mit prächtig grüner Fluorescenz löst (Fluoresceïn).

Das technische Produkt ist nahezu chemisch rein; es soll eine fast weisse, trockene Krystallmasse bilden, die auch bei längerem Stehen an der Luft nicht braun wird; es soll ausserdem den richtigen Schmelzpunkt zeigen, sich in Wasser klar und farblos lösen und nicht nach Phenol riechen. Der Wassergehalt wird durch Trocknen einer zerriebenen Probe über Schwefelsäure bestimmt. Verwendung findet das Resorcin für die Herstellung von Farben aus der Eosingruppe, in geringerem Grade für Azofarbstoffe.

Als Derivate der beiden Naphtole seien folgende, für die Darstellung von Azofarbstoffen wichtige Naphtolsulfosäuren erwähnt:

a. Naphtolmonosulfosäuren.

α-Naphtol-α-monosulfosäure 1:4 (Nevile und Winther's Säure), wird durch Diazotiren der Naphtionsäure und Kochen der Diazoverbindung mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure (Nevile und Winther, B. 13. 1949; Verein chem. Fabriken, D.R.P. 26012), durch Erhitzen gleicher Theile von naphtionsaurem Natrium und 50%iger Natronlauge im geschlossenen Gefässe auf 240 bis 260° (A.-G. f. Anilinfabr., D.R.P. 46307), durch Sulfuriren von α-Naphtol mit schwach rauchender Schwefelsäure — neben der 1:2-Säure — und Reinigung des Natriumsalzes durch Auflösen in Alkohol (Verein chem. Fabriken, D.R.P. 26012), durch Erhitzen von 1:4-Chlornaphtalinsulfosäure mit 25%iger Natronlauge auf 200 bis 220° unter Druck (Oehler, D.R.P. 77446), durch Sulfuriren von α-Naphtolkarbonat und nachfolgende Verseifung mit Wasser bei 60 bis 70° (Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning, D.R.P. 80889), endlich durch Verseifung der 1:4-Naphtoläthersulfosäure mit Natronlauge (Dahl u. Co., D.R.P. 88843) hergestellt.

α-Naphtolmonosulfosäure L (C) 1:5, entsteht beim Kochen der diazotirten α-Naphtylaminsäure 1:5 mit verdünnter Schwefelsäure (Cleve, Bl. **1875**. [II.] 512), durch Schmelzen von 1:5-Naphtalindisulfosäure mit Aetznatron bei ca. 150° (Ever u. Pick, D.R.P. 41934) und durch Erhitzen von 1:5-Chlornaphtalinsulfosäure mit 8%iger Natronlauge auf 240 bis 250° (Oehler, D.R.P. 77446).

β-Naphtolmonosulfosäure S 2:6 (Schäffer'sche Säure), bildet sich — neben wenig der Säure 2:8 — beim Erwärmen von 1 Thl. β-Naphtol mit 2 Thln. konzentrirter Schwefelsäure auf 100° bis zur Wasserlöslichkeit (Schäffer, B. 2. 93; F. Bayer u. Co., D.R.P. 18027. 26673) und beim Verschmelzen der 2:6-Naphtalindisulfosäure mit Kalihydrat (Ebert u. Merz, B. 9. 610).

β-Naphtolmonosulfosäure 2:8 (Croceïnsulfosäure), wird dargestellt durch Eintragen von 1 Thl. β-Naphtol in 2 Thle. konzentrirte oder schwach rauchende Schwefelsäure bei 50 bis 60° und sofortiges Eingiessen der Masse in Wasser — neben wenig 2:6-Säure — (F. Bayer u. Co., D. R. P. 18027, 20397, 26231. 26673) oder durch Zerlegung diazotirter 2:8-Naphtylaminsulfosäure durch Kochen mit Wasser (Bad. Anilin- und Sodafabrik, D. R. P. 20760).

b. Naphtoldisulfosäuren.

α-Naphtoldisulfosäure 1:2:4 (für Martiusgelb) wird durch gemässigte Einwirkung von gewöhnlicher oder rauchender Schwefelsäure auf α-Naphtol erzeugt (Bender, B. 22. 999; Conrad und Fischer, A. 273. 105).

α-Naphtol-ε-disulfosäure 1:3:8 (Andresen's Säure), erhält man entweder aus diazotirter 1:3:8-Naphtylamindisulfosäure durch Zersetzung mit kochendem angesäuertem Wasser und Ueberführung in das Natriumsalz (A.-G. f. Anilinfabrik., D.R.P. 45776) oder durch Erhitzen derselben Naphtylamindisulfosäure mit Wasser unter Druck auf 180° (Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning, D.R.P. 71494). — Wird bei der erstgenannten Methode die Diazoverbindung nur bis zum Ende der Stickstoffentwickelung gekocht und dann die Lösung abgekühlt, so erhält man das Anhydrid, die Naphtsultonsulfosäure ε (ζ-Säure) (Ewer und Pick, D.R.P. 52724; Bernthsen, B. 22. 3331).

α-Naphtol-δ-disulfosäure S 1:4:8 (Schöllkopf's Säure). Das „Naphtsulton" (Anhydrid der 1:8-Naphtolsulfosäure) wird mit konzentrirter Schwefelsäure bis zur völligen Wasserlöslichkeit im Wasserbade sulfurirt und in das Natriumsalz umgewandelt (Schöllkopf Anilin-Co., D.R.P. 40571) oder diazotirte 1:4:8-Naphtylaminsulfosäure mit angesäuertem Wasser zerlegt und in das Natriumsalz übergeführt (Bad. Anilin- und Sodafabrik, D.R.P. 57388).

β-Naphtol-α-disulfosäure R 2:3:6. Beim 10stündigen Erhitzen von β-Naphtol mit konzentrirter Schwefelsäure auf 100 bis 110° entsteht diese neben der isomeren G-Säure; durch Ueberführung in die Natriumsalze und Extraktion derselben mit Alkohol wird das Salz der R-Säure rein zurückbehalten (Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning, D.R.P. 3229).

β-Naphtol-δ-disulfosäure F 2:3:7, entsteht durch längeres Erhitzen von 2:7-Naphtolmonosulfosäure mit konzentrirter Schwefelsäure auf 120° (Cassella u. Co., D.R.P. 44070) und durch Kochen der 2:1:3:7-Naphtoltrisulfosäure mit verdünnter Salzsäure (F. Bayer u. Co., D.R.P. 78569).

β-Naphtol-γ-disulfosäure G 2:6:8 wird aus β-Naphtol durch 12stündiges Erhitzen mit konzentrirter Schwefelsäure auf 100 bis 110° und Trennung von der mit entstandenen R-Säure durch die Natrium- oder Baryumsalze (Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning, D.R.P. 3229), durch mehrtägiges Erhitzen mit konzentrirter Schwefelsäure auf Temperaturen unter 60° und Beseitigung der kleinen Menge R-Säure in Form eines Farbstoffes (Farbwerke, D.R.P. 36491) oder durch Zersetzung diazotirter 2:6:8-Naphtylamindisulfosäure durch kochende verdünnte Säuren (Gans u. Co., D.R.P. 35019) dargestellt.

c. Naphtoltrisulfosäuren.

α-Naphtoltrisulfosäure 1:2:4:7 (für Naphtolgelb S) erhält man aus α-Naphtol durch Behandlung mit 50%iger rauchender Schwefelsäure bei 40 bis 50°, bis eine Probe auf Zusatz von Wasser und Salpetersäure kein Dinitronaphtol mehr bildet (Bad. Anilin- und Sodafabrik, D.R.P. 10785) oder aus Chlornaphtalintrisulfosäure 1:2:4:7 durch Erhitzen mit verdünnter Alkalilauge auf 120 bis 150 (Oehler, D.R.P. 77996).

d. Amidonaphtolmonosulfosäuren.

γ-Amidonaphtolsulfosäure 2:8:6, beim Verschmelzen der 2:6:8-Naphtylamindisulfosäure mit Alkalien entstehend (Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning, D.R.P. 53076).

e. Amidonaphtoldisulfosäuren.

Amidonaphtoldisulfosäure H 1:8:3:6, dargestellt durch Erhitzen der 1:8:3:6-Diamidonaphtalindisulfosäure mit verdünnten Säuren auf 100 bis 120° oder mit wässerigen Alkalien resp. alkalischen Erden auf ca. 200° und darauffolgendes Erwärmen mit Mineralsäuren (Cassella u. Co., D.R.P. 67062. 70080), durch Verschmelzen von 1:3:6:8-Naphtylamintrisulfosäure mit Alkalien bei etwa 180 bis 190° (Farbenfabr. vorm. F. Bayer u. Co., D.R.P. 69722), durch Zersetzung der von der 1:8:3:6-Naphtylendiamindisulfosäure abgeleiteten Azimidodisulfosäure mit Mineralsäuren (Cassella u. Co., D.R.P. 69963), durch Verschmelzen des Anhydrids 1:3:6:8-Naphtylamintrisulfosäure (der 1:8-Naphtsulton-3:6-disulfosäure) mit Alkalien bei etwa 180° (Farbenfabr. vorm. F. Bayer u. Co., D.R.P, 80668).

f. Dioxynaphtalinmonosulfosäuren.

Dioxynaphtalinmonosulfosäure S 1:8:4, welche abgeleitet wird aus der 1:4:8-Naphtylamindisulfosäure durch Verschmelzen mit Alkalien bei ca. 250° (Farbenfabr. vorm. F. Bayer u. Co., D.R.P. 71836), oder aus der 1:4:8-Naphtoldisulfosäure (dieselben Farbenfabr., D.R.P. 54116, 67829), oder der 1:5:8-Naphtylamindisulfosäure (dieselben Farbenfabr., D.R.P. 77285), oder der 1:8:4-Amidonaphtolsulfosäure (dieselben Farbenfabr., D R.P. 80315) oder der 1:8:5-Amidonaphtolsulfosäure (dieselben Farbenfabr., D.R.P. 75055), immer durch dieselbe Behandlung; oder aus der 1:5:8-Naphtoldisulfosäure durch Verschmelzen mit Alkalien bei ca. 190° (dieselben Farbenfabr., D.R.P. 80667), oder aus 1:8:4-Naphtylendiaminsulfosäure durch Erhitzen mit Kalkmilch unter Druck auf ca. 230° (Cassella u. Co., D.R.P. 75962).

g. Dioxynaphtalinsulfosäuren.

Dioxynaphtalindisulfosäure 1:8:3:6 („Chromotropsäure“), wird erhalten aus der 1:3:6:8-Naphtoltrisulfosäure resp. dem Anhydrid derselben (Naphtsultondisulfosäure) durch Verschmelzen mit Alkalien bei ca. 185° (Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning, D.R.P. 67563), durch Erhitzen mit schwacher Alkalilauge unter Druck auf ca. 270° aus der 1:8:3:6-Amidonaphtoldisulfosäure (Farbenfabr. vorm. F. Bayer u. Co., D.R.P. 68721) oder der 1:8:3:6-Naphtylendiamindisulfosäure (dieselben Farbenfabr., D.R.P. 69190) oder durch Erhitzen mit verdünnter Mineralsäure unter Druck auf 150 bis 160° aus der eben erwähnten Naphtylendiamindisulfosäure (Cassella u. Co., D.R.P. 75153).

5. Aldehyde.

Benzaldehyd (Bittermandelöl) $C_6H_5.COH$.

Die technische Darstellung des Benzaldehyds geht fast stets vom Benzalchlorid (D. R. P. 13127, 11494, 20909) aus. Man erhitzt dieses in eisernen Kesseln unter Druck mit der berechneten Menge Kalkmilch, wobei folgende Reaktion eintritt:

$$C_6H_5.CHCl_2 + Ca(OH)_2 = C_6H_5.COH + CaCl_2 + H_2O.$$

P. Schultze (D. R. P. 82927) erreicht die Umsetzung von Benzalchlorid mit Wasser zum Benzaldehyd bei gewöhnlichem Druck und Wasserbadtemperatur durch Zusatz einer kleinen Menge eines gut getrockneten Eisensalzes (z. B. Ferribenzoat), als eines die Reaktion einleitenden Agens, zu dem Chloride.

Der Benzaldehyd wird mit Wasserdampf abgetrieben, durch Lösen in saurem Natriumsulfit gereinigt und dann destillirt. So bildet er eine stark lichtbrechende, bei 180° siedende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,0504; er ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether und zeigt alle den Aldehyden eigenthümlichen Reaktionen: er oxydirt sich an der Luft zu Benzoësäure, giebt mit Kalilauge Benzylalkohol und Benzoësäure, mit schwefligsaurem Natrium eine krystallinische Verbindung u. s. f.

Das technische Produkt kommt in grosser Reinheit in den Handel. Die Anforderungen sind folgende: der Benzaldehyd soll farblos sein, ein spez. Gew. von 1,052—1,055 besitzen und zwischen 176 und 180° im Wasserstoffstrom überdestilliren; konz. Schwefelsäure darf ihn nicht färben und Ammoniumbisulfit muss ihn klar auflösen. Der Benzaldehyd dient zur Darstellung einer grossen Zahl grüner Farbstoffe (Bittermandelölgrün etc.).

Von den drei isomeren Nitrobenzaldehyden ist die o-Verbindung für die Synthese des Indigos wichtig. Sie wird erhalten durch Oxydation von o-Nitrozimmtsäure mit Kaliumpermanganat (B. **17**. 121) oder aus dem o-Nitrobenzylchlorid (D. R. P. 48722), das zunächst in ätherartige Verbindungen des o-Nitrobenzyls, wie o-Nitrobenzylacetat, -benzoat, -oxalat, -sulfocyanid, -sulfonsäure u. a. m. übergeführt wird. Aus den letzteren Verbindungen wird Nitrobenzylalkohol abgespalten und dieser zum Aldehyd oxydirt.

6. Säuren.

Benzoësäure $C_6H_5.CO_2H$.

Die Benzoësäure, von Blaise de Vigenère 1608 im Benzoëharz entdekt, wurde früher, für medizinische Zwecke auch noch jetzt, aus diesem oder der Hippursäure des Harns dargestellt. Heute wird die grössere Menge aus Toluol, und zwar aus dem in der Seitenkette zwei- und dreifach gechlorten Toluol, oder aus Abfällen gewonnen, die bei der Fabrikation dieser Chloride, des Benzaldehyds und der Zimmtsäure entstehen. Zuweilen dient auch Phtalsäure als Ausgangsprodukt. — Aus dem Benzoëharz (Scheele 1755) wird die Säure durch Sublimation dargestellt oder auf nassem Wege durch Auskochen mit Kalk oder Essigsäure. Die Hippursäure des Pferdeharns zerfällt nach mehrtägigem Stehen durch Fäulniss in Glycocoll und Benzoësäure (Scheele 1785). Durch Zusatz von Kalkmilch wird Calciumbenzoat gebildet und dieses nach dem Eindampfen mit Salzsäure zersetzt. — v. Rad schlug vor, Benzotrichlorid mit Wasser unter Druck (D. **231**. 538), Jenssen (D. R. P. 6685) Benzotrichlorid mit Schwefelsäure, Espenschied (D. R. P. 47187) mit Kalkmilch unter Druck zu zersetzen nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_5.CCl_3 + 4\,Ca(OH)_2 = (C_6H_5.CO_2)_2Ca + 3\,CaCl_2 + 4\,H_2O.$$

Das entstehende benzoësaure Calcium wird mit Salzsäure zersetzt.

Bei gewöhnlichem Druck und Wasserbadtemperatur setzt sich nach Schultze (D. R. P. 82927) das Benzotrichlorid mit Wasser um, wenn man in demselben vorher eine kleine Menge irgend eines gut getrockneten Eisensalzes (z. B. Ferribenzoat) gelöst hat.

Laurent und Castelhaz (J. **1868**. 459) führen saueres phtal-

saures Ammoniak in Phtalimid und dieses durch Destillation mit gelöschtem Kalk in Benzonitril über:

$$C_6H_4.(CO)_2.NH + Ca(OH)_2 = C_6H_5.CN + CaCO_3 + H_2O$$

woraus durch Kochen mit Natronlauge benzoësaures Natrium erhalten wird:

$$C_6H_5.CN + NaOH + H_2O = C_6H_5.CO_2Na + NH_3.$$

Benzoësäure bildet in reinem Zustande farblose, dünne Nadeln und Blättchen. Schmelzpunkt 120°, Siedepunkt 250°, jedoch sublimirt sie bereits weit unterhalb dieser Temperatur; sie ist schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser und sehr leicht löslich in Aether und Alkohol. Ihre Salze sind in Wasser fast alle löslich. Das technische Produkt soll farblos und ohne Rückstand flüchtig sein, den richtigen Schmelzpunkt zeigen und vor allem kein Chlor enthalten. Die quantitative Bestimmung der Benzoësäure geschieht am besten durch Titration mit Normalnatronlauge. Verwendung findet sie hauptsächlich zur Darstellung des Anilinblaus. Ueber ihre Brauchbarkeit für diesen Zweck entscheidet am sichersten eine diesbezügliche Probe.

Salicylsäure $C_6H_4.OH.CO_2H$ (o-Oxybenzoësäure).

Die von Piria und Ettling 1838 entdeckte Salicysäure wurde 1874 von Kolbe (A. 86. 148) synthetisch aus Kohlensäure und Phenolnatrium erhalten. Die auf diese Reaktion begründete Darstellungsmethode von R. Schmitt (D. R. P. 29 939) schreibt vor:

I. Die trockenen Phenolate der Alkalien und Erdalkalien werden bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung von trockener Kohlensäure so lange ausgesetzt, als Absorption stattfindet. Es bilden sich hiebei quantitativ die Alkali- bezw. Erdalkalisalze des sauren kohlensauren Esters, speziell aus Phenolnatrium das Phenylnatriumkarbonat:

$$C_6H_5.ONa + CO_2 = C_6H_5O.CO_2Na.$$

Werden diese Salze auf 120 bis 140° in luftdicht geschlossenem Digestor einige Stunden erhitzt, so geht die Umsetzung in das einfach salicylsaure Salz ohne Abspaltung von Phenol qantitativ vor sich, z. B. lagert sich das Phenylnatriumkarbonat in salicylsaures Natrium nach folgender Gleichung um:

$$C_6H_5OCO_2Na = C_6H_4.OH.CO_2Na.$$

Beim Oeffnen des Gefässes ist kein Ueberdruck vorhanden, das absolut trockene, staubförmige, salicylsaure Salz wird in Wasser gelöst, die Salicylsäure durch eine Mineralsäure gefällt und auf gewöhnliche Weise durch Umkrystallisation gereinigt.

II. Die Phenolate der Alkalien werden scharf getrocknet in einen Autoklaven gefüllt; dazu wird durch eine Druckpumpe so viel trockene Kohlensäure gepumpt, als zur Bildung der phenylkohlensauren Salze nöthig ist. Während des Einpumpens der Kohlensäure muss der Autoklav gut gekühlt werden. Derselbe wird dann geschlossen, während die Kohlensäure noch nicht vollständig absorbirt und noch Ueberdruck vorhanden ist. Hierauf überlässt man die Masse einige Stunden sich selbst, um die vollständige Umwandelung der Phenolate in die phenylkohlensauren Salze zu ermöglichen, und erhitzt danach einige Stunden in einem Luftbade auf 120 bis 140°, um die Umsetzung in normal salicylsauere Salze zu bewirken.

III. Die trockenen Phenolate werden in einen Autoklaven gefüllt und so viel feste Kohlensäure eingeschüttet, als zur Bildung der phenylkohlensauren Salze nöthig ist, hierauf wird der Apparat schnell geschlossen und weiter wie bei II. verfahren.

Marasse hat die Reaktion wesentlich vereinfacht, indem er auf ein inniges Gemisch von Phenol und Potasche in einem geschlossenen Gefässe Kohlensäure bei erhöhter Temperatur (130 bis 160°) einwirken liess, wodurch die Umsetzung nach der Gleichung

$$2\,C_6H_5OH + K_2CO_3 + CO_2 = 2\,C_6H_4.OH.CO_2K + H_2O$$

glatt vor sich geht. Es ist dabei wichtig, das Gemenge am Schmelzen zu verhindern, was durch Verwendung eines Ueberschusses von Potasche (3 Thle. Potasche auf 1 Thl. Phenol) erreicht wird (D. R. P. 73279, 78708). Die Aktiengesellsch. f. Anilinfabr. verwendet die theoretisch erforderliche Potaschemenge und vermischt mit Kieselguhr (D. R. P. 76441).

Die Salicylsäure bildet in reinem Zustande farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 156°, ist in kaltem Wasser schwer (1 : 500 bei 15°), in siedendem leichter löslich; ihre wässerige Lösung färbt sich durch Eisenchlorid violett. Die für medizinische Zwecke gebrauchte Säure ist chemisch rein, für das technische Produkt ist auf eine möglichst helle Farbe und die gänzliche Abwesenheit des Phenolgeruches zu achten. Da die Salicylsäure sich wie eine einbasische Säure verhält, bestimmt man sie am einfachsten durch Titration. Auch ein event. Aschengehalt ist in Rechnung zu ziehen. Die Salicylsäure wird in der Medizin sowohl als innerliches Mittel, wie als Desinfiziens verwandt; ferner zur Farbenfabrikation, namentlich für gelbe Azofarbstoffe, zuweilen auch für Anilinblau an Stelle der Benzoësäure, schliesslich in der Parfümerie zur Darstellung von künstlichem Rosenwasser, Wintergrün- oder Viktoriaöl u. a. m.

Phtalsäure $C_6H_4(CO_2H)_2$ und Phtalsäureanhydrid $C_6H_4(CO_2)_2O$.

Von den drei Dikarbonsäuren des Benzols findet in der Technik bis jetzt nur die o-Verbindung, die Phtalsäure, Verwendung, die 1836 von Laurent entdeckt wurde. Sie bildet sich durch gemässigte Oxydation vieler Benzolderivate, die zwei in o-Stellung befindliche Kohlenstoffatome enthalten, wie das o-Xylol. Zur Darstellung im Grossen diente zunächst nur die Oxydation von Naphtalintetrachlorid und anderen Chloradditionsprodukten des Naphtalins mit Salpetersäure oder chromsaurem Kalium, in neuerer Zeit benutzt man vorzugsweise die Oxydation der Sulfosäuren des Naphtalins oder die Wirkung von Salpetersäure oder Chromsäuremischung auf Naphtalin (Vohl, D. **186**. 338; Lossen, A. **144**. 71), Naphtol bezw. Dinitronaphtol, neuestens oxydirt Tschnerniak (D. R. P. 79693, 86914) Naphtalin mit Permanganaten oder Manganaten zu Phtalonsäure (Phenylglyoxyl-o-carbonsäure), die bei weiterer Oxydation leicht Phtalsäure bildet. Die erhaltene Phtalsäure selbst wird selten rein dargestellt, sondern meist sofort durch Sublimation oder Destillation in ihr Anhydrid verwandelt, das in der Technik als „Phtalsäure“ geht.

Phtalsäure bildet in reinem Zustande farblose Blättchen oder dicke Prismen, welche bei 213° schmelzen, ist schwer in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Wasser, Aether und Alkohol. Beim Erhitzen auf etwa 130° zerfällt sie unter Anhydridbildung. Das Anhydrid bildet lange Nadeln von charakteristischem Geruch. Es schmilzt bei 128° und siedet bei 277°; weit unterhalb dieser Tempe-

ratur tritt jedoch schon Sublimation ein. Beim Kochen mit Wasser bildet sich Phtalsäure zurück. Nur das Anhydrid kommt als technisches Produkt in den Handel. Es ist hinlänglich rein, wenn es farblose Nadeln bildet, den richtigen Schmelzpunkt zeigt und ohne Rückstand flüchtig ist. Das sublimirte Anhydrid dient zur Darstellung der „Phtaleïne“ (Eosin, Galleïn etc.).

Wichtig für die Fabrikation der Eosinfarbstoffe sind noch einige gechlorte Phtalsäuren, die aus gechlorten Naphtalinchloriden oder nach einem Patente der Baseler Gesellschaft für chemische Industrie (D. R. P. 32564) aus Phtalsäureanhydrid durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid bei höherer Temperatur entstehen.

Zimmtsäure $C_6H_5.CH:CH.CO_2H$.

Die Zimmtsäure ist 1780 von Tromsdorff aus dem Zimmtwasser zuerst erhalten worden. Sie bildet sich nach Perkin (B. 8. 1599) durch Erhitzen von Benzaldehyd mit essigsaurem Natrium in Gegenwart von Essigsäureanhydrid:

$$C_6H_5.COH + CH_3.CO_2Na = C_6H_5.CH : CH.CO_2Na + H_2O.$$

Die Darstellungsweisen der Zimmtsäure sind folgende:

Aus Benzalchlorid mit wasserfreiem essigsaurem Natrium (Bad. Anilin- und Sodafabrik, D. R. P. 17467). 1 Thl. Benzalchlorid und 2 bis 3 Thle. geschmolzenes und fein gepulvertes essigsaures Natrium werden gemischt und in einem mit Rührwerk und Rückflusskühler versehenen Schmelzkessel oder in einem Autoklaven während 10 bis 12 Stunden auf 180 bis 200° erhitzt. Das Schmelzprodukt wird in Wasser vertheilt, mit Natronlauge schwach übersättigt und im Wasserdampfstrome zur Entfernung der flüchtigen Oele destillirt, der Destillationsrückstand heiss filtrirt und das in der Lösung befindliche zimmtsaure Natrium durch Salzsäure zersetzt. Die ausgeschiedene Zimmtsäure wird nach völligem Erkalten filtrirt, ausgewaschen, gepresst, getrocknet und durch Destillation oder durch Umkrystallisation aus Wasser vollends gereinigt. Aus substituirten Benzalchloriden entstehen analog substituirte Zimmtsäuren. — Nach D. R. P. 18232 der Bad. Anilin- und Sodafabrik kann das essigsaure Natrium durch essigsaures Kalium oder ein Gemisch beider ersetzt werden.

An Stelle des Benzalchlorids tritt nach D. R. P. 18064 (Meister, Lucius und Brüning) das Benzaldiacetat. 30 kg Benzalchlorid werden mit 90 kg wasserfreiem Bleiacetat ca. 6 Stunden auf 120 bis 140° erhitzt, dann nach Zusatz von 30 kg Natriumacetat noch 18 bis 20 Stunden auf 180 bis 220°. Die Schmelze wird mit Wasser ausgekocht und aus dem Rückstand die Zimmtsäure durch Lösen mit 30 kg Soda in 300 l Wasser gewonnen.

Aus Benzylidenaceton (Meister, Lucius und Brüning, D. R. P. 21162). 15 Thle. dieser Verbindung werden mit einer Lösung von 48 Thln. Brom in 650 Thln. 4%iger Natronlauge auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Sobald sich in der Flüssigkeit keine unterbromige Säure mehr nachweisen lässt, hat sich die Umwandlung des Ketons in die Zimmtsäure nach folgender Gleichung vollzogen:

$$C_6H_5.CH:CH.CO.CH_3 + 3\,NaOBr = C_6H_5.CH:CH.CO_2Na + CHBr_3 + 2\,NaOH.$$

Nach der Trennung des Bromoforms von der wässerigen Flüssigkeit versetzt man diese mit verdünnter Schwefelsäure, sammelt die ausgeschiedene Zimmtsäure und reinigt sie durch Umkrystallisation aus Wasser oder Alkohol.

Zimmtsäure bildet in reinem Zustande feine Nadeln oder durchsichtige, grosse Prismen vom Schmelzpunkt 133°, Siedepunkt 290°. Sie ist in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem Wasser und in Alkohol löslich. Durch Nitrirung erhält man ein Gemisch von o- und p-Nitrozimmtsäure, die man am besten durch Vermittelung ihrer Aethylester trennt. Letztere können durch Krystallisation aus Alkohol isolirt werden. Der o-Nitrozimmtsäureäthylester bleibt in Lösung, während sich die p-Verbindung bald ausscheidet.

Eine grosse Vereinfachung in der Darstellung von o-Nitrozimmtsäure haben sich die Höchster Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning patentiren lassen (D. R. P. 53671), welche direkt aus Benzaldehyd den Zimmtsäureäthylester darstellen, aus dem man die o-Nitrozimmtsäure am besten erhält. Ihre Vorschrift lautet: Zu alkoholfreiem Essigäther (etwa 5 bis 6 Mol.), in Eiswasser gekühlt, fügt man fein geschnittenes Natrium (1 Atom). Alsdann lässt man Benzaldehyd allmälig hinzufliessen, so dass die Reaktion nie zu lebhaft wird. Wenn alles Natrium verschwunden ist, wird eine dem Natrium entsprechende Menge Essigsäure zugesetzt. Durch Verdünnen mit Wasser scheidet man hierauf den Aether ab, trennt die ölige Schicht, trocknet mit Chlorcalcium, destillirt den Essigäther aus dem Wasserbade ab und rektifizirt den Ester, der gleich sehr konstant (260—275°) übergeht.

Die Zimmtsäure, sowie die o-Nitrozimmtsäure dienen zur Darstellung der folgenden Verbindung.

o-Nitrophenylpropiolsäure $C_6H_4(NO_2)C{:}C.CO_2H$.

Zur Darstellung (Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrikation **1**. 125) dieser Säure wird Zimmtsäure durch Einwirkung von Alkohol und konzentrirter Schwefelsäure in Zimmtsäureäthylester übergeführt und letzterer durch Eintragen in die berechnete Menge Salpeter-Schwefelsäure in der Kälte nitrirt. Das entstandene Gemisch von o- und p-Nitrozimmtsäureester (in annähernd gleichen Mengen) wird mit Alkohol erwärmt. Während sich die p-Verbindung beim Erkalten (35 bis 40°) fast vollständig abscheidet, bleibt der o-Nitrozimmtsäureester in Lösung und kann nach dem Absaugen und Abdestilliren des Alkohols isolirt werden. Der Ester wird hierauf durch Erwärmen mit Schwefelsäure verseift, die gebildete o-Nitrozimmtsäure getrocknet und unter Umrühren durch Zufliessenlassen der berechneten Menge flüssigen Broms in ihr Dibromid verwandelt. Die Umwandelung desselben zu o-Nitrophenylpropiolsäure erfolgt in wässeriger Lösung durch Stehenlassen mit konzentrirter Natronlauge unter Vermeidung jeder zu starken Erwärmung. Die Masse erstarrt zu einem Brei von Bromnatrium und o-nitrophenylpropiolsaurem Natrium. Durch Zusatz von verdünnten Säuren lässt sich daraus die freie o-Nitrophenylpropiolsäure in Form feiner glänzender Kryställchen abscheiden, welche filtrirt und ausgewaschen werden.

Im Handel erscheint die o-Nitrophenylpropiolsäure als dünner Brei (en pate) von 20% Trockengehalt unter der Bezeichnung „Propiolsäure“. Sie dient zur Darstellung des künstlichen Indigos.

7. Ketone.

Anthrachinon $C_6H_4<{CO \atop CO}>C_6H_4$.

Das Anthrachinon wird aus dem Anthracen durch Oxydation dargestellt. Die Technik benutzt dafür Kaliumbichromat und Schwefelsäure und arbeitet derart, dass das gereinigte Anthracen (s. S. 475) zunächst durch Sublimation mit überhitztem Wasserdampf möglichst fein vertheilt und dann in einem verbleiten, mit Rührwerk versehenen Gefässe mit einer 5 bis 10 %igen Lösung von Kalium- oder Natriumbichromat gekocht wird, während Schwefelsäure langsam zufliesst. Die Menge des Bichromats wird so gewählt, dass nur das Anthracen, dessen Reingehalt genau bestimmt ist, oxydirt werden kann, die schwerer angreifbaren Verunreinigungen, wie Phenanthren, Karbazol, Acridin u. a. unverändert bleiben. Zur Trennung des Anthrachinons von diesen Verunreinigungen wird das Reaktionsprodukt mit der zwei- bis dreifachen Menge Schwefelsäure von 66° Bé. so lange auf 110° erhitzt, bis aus einer Probe auf Zusatz von Wasser fast rein weisses Chinon ausfällt. Dann sind sämmtliche Verunreinigungen theils zerstört, theils in Sulfosäuren übergeführt, während das Anthrachinon selbst nicht angegriffen wird. Beim Erkalten scheidet sich der grösste Theil des Anthrachinons aus, der Rest wird mit Wasser gefällt, das Anthrachinon abfiltrirt und durch Waschen mit Wasser und Sodalösung von Verunreinigungen befreit. Das Chinon ist von gelblicher Farbe und zeigt einen Reingehalt von ca. 95 %. Es wird getrocknet und gemahlen. Die verbrauchte Chromsäure kann aus dem Filtrat wieder gewonnen werden, indem man dasselbe mit Magnesia oder Kalkmilch fällt und den Niederschlag mit einem Ueberschusse von Kalk längere Zeit an der Luft glüht, das entstandene chromsaure Calcium in Wasser löst und mit Sodalösung in das Natriumsalz verwandelt.

Das reine Anthrachinon bildet glänzende, hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 273°, sublimirt bei etwas höherer Temperatur und siedet über 360°. Es ist in den üblichen Lösungsmitteln wenig löslich, leichter in heissem Benzol und Eisessig, ferner in Salpetersäure und konz. Schwefelsäure. Reduktionsmittel verwandeln es in Anthracen zurück. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge und Zinkstaub entsteht eine rothviolette Lösung, die sich bald wieder entfärbt; bei Anwendung absoluten Alkohols wird die Lösung grün, ein Tropfen Wasser macht sie dann violett. Anthrachinon kommt fast nie als technisches Produkt in den Handel; es wird gewöhnlich erst in den Alizarinfabriken dargestellt. Zur Bestimmung des Reingehaltes kann man das auf S. 476 beschriebene Luck'sche Verfahren der Anthracenbestimmung anwenden. Durch weitere Oxydation werden die Verunreinigungen des Anthrachinons zerstört oder in alkalilösliche Körper übergeführt. Ferner sind für das Anthrachinon massgebend der Schmelzpunkt, das Aussehen und die gänzliche Flüchtigkeit des Produktes.

Die nächste Vorstufe der Alizarindarstellung ist die Anthrachinonmonosulfosäure, die durch Erhitzen gleicher Theile Anthrachinon und rauchender Schwefelsäure (mit 45 % Anhydridgehalt) auf 160° erhalten wird, wobei ca. 25 % Anthrachinon unangegriffen zurückbleiben, 50 % in Monosulfosäure, 25 % dagegen schon in Disulfosäure übergehen. Man giesst das Gemisch in Wasser, kocht auf und filtrirt heiss vom ausgeschiedenen Anthrachinon ab. Das Filtrat wird mit Soda neutralisirt und die Monosulfosäure bei passender Konzentration

in Form ihres schwer löslichen, glänzende Blättchen bildenden Natriumsalzes abgeschieden.

Medizinisch wirksame Steinkohlentheerderivate.

Eine grosse Zahl von Steinkohlentheerbestandtheilen abgeleiteter Präparate hat sich im Laufe der Jahre in den Dienst der Heilkunde gestellt; nach den Zwecken, die man in dieser mit ihnen hauptsächlich zu erreichen sucht, zerfallen dieselben in solche, die zur Tödtung schädlicher Keime bestimmt sind („Antiseptica"), oder zur Herabsetzung der krankhaft gesteigerten Körpertemperatur („Antipyretica"), der Beseitigung nervöser Schmerzen („Antineuralgica"), zur Erzeugung von Schlaf („Hypnotica") oder als „Süssstoffe" zum Ersatze des Zuckers in Speisen resp. zur Verdeckung des widrigen Geschmacks vieler Arzneien. Doch sei bemerkt, dass diese Eintheilung nicht ganz scharf durchführbar und besonders die Grenze zwischen den antipyretisch und antineuralgisch wirkenden Mitteln eine schwankende ist.

Das stärkste und wichtigste antiseptische Mittel ist die Karbolsäure, über deren Darstellung, Reinigung und Prüfung bereits oben (S. 467 ff.) das Nähere angeführt ist.

Eine grössere Zahl von Präparaten aus Karbolsäure oder den an desinfizirender Kraft ihr nahe stehenden, durch ihre geringere Giftigkeit sie wesentlich übertreffenden Kresolen und den anderen Bestandtheilen des aus dem Theer erhaltenen Karbolöls spielt in den Fällen eine Rolle, wo die Verwendung der reinen Karbolsäure selbst unzulässig oder unnöthig ist. Von diesen seien genannt:

Karbolkalk, ein Gemisch von Aetzkalk mit meist 10% roher Kresole (Kresylsäure), das man roth zu färben pflegt, weil das Publikum gewöhnt ist, die rohe Karbolsäure so zu sehen.

Wasserlösliche Desinfektionsmittel aus Kresylsäure, in denen sowohl die Kresole, wie das daneben vorhandene Naphtalin durch Zusatz von Seife dauernd löslich gemacht sind. Das erste Mittel dieser Art war das Sapokarbol der Chem. Fabrik Eisenbüttel, dann wurde das gleiche Produkt als Lysol patentirt (Liquor cresoli saponatus der Pharm. Germ.). Auch als Kresolin, Kresolsaponat, Kresol Raschig etc. befinden sich identische Präparate im Handel.

Die verschiedenen Kreoline, die sich in Wasser nicht lösen, aber sehr beständige Emulsionen bilden, enthalten zwischen 15 und 30% Kreosotöl und einen Zusatz von Harzseife, auf dem die Mischbarkeit und Emulgirbarkeit mit Wasser beruht. An desinfizirender Kraft stehen diese Präparate in Folge ihres geringeren Phenolgehalts den vorigen nach. Uebliche Handelsmarken sind: Kreolin Pearson, Kreolin Jeyes, Kresyl Jeyes, Jeyes' sheapdip etc. Das nicht mehr im Handel befindliche Kreolin Artmann enthielt phenolfreie Kohlenwasserstoffe, die durch andere Zusätze als Harzseife (Gummi arabicum oder dergl.) zur Emulgirbarkeit gebracht waren.

Im Kresolnatron ist die Seife der vorigen Präparate, die in kalkhaltigem Wasser störende Fällung veranlasst, durch eine zur Lösung des Kresols unzureichende Menge Natronlauge ersetzt: dasselbe liegt dem Solutol zu Grunde.

Im Solveol ist salicylsaures (resp. das billigere kresotinsaure) Natrium zur Lösung des Kresols enthalten; dasselbe hat trotz des geringen Gehalts von Phenolen (20%) für chirurgische Zwecke die Vorzüge, nicht alkalisch und auch mit Brunnenwasser klar mischbar zu sein.

Im Sanatol, einem durch unzureichende Mengen Schwefelsäure theilweise sulfurirten Kresol dient die Kresolsulfosäure als Lösungsmittel für die unveränderten Kresolmengen.

Andere Präparate aus Phenolsulfosäuren sind das Aseptol [Sozolsäure] (o-Phenolsulfosäure), sowie das Sozal (p-phenolsulfosaures Aluminium), das Asaprol (β-naphtol-α-monosulfosaures Calcium) und die Alumnole (Aluminiumsalze der Naphtolsulfosäuren).

Für andere Zwecke, namentlich als geruchloser Ersatz für Jodoform, werden die verschiedenen Jodderivate der Phenole und nahestehenden Verbindungen empfohlen: Das Aristol (Dithymoldijodid, Messinger und Vortmann, B. 22. 2312; Farbenfabriken vorm. Bayer & Co., D. R. P. 49739), Europhen (i-Butyl-o-kresoljodid), Losophan (Trijodkresol), Nosophen (Tetrajodphenolphtaleïn, Classen, D. R. P. 85930), Antinosin (das Natriumsalz des vorigen), Eudoxin (Wismuthsalz des Nosophens), Sozojodol (die Salze der Dijod-p-phenolsulfosäure); ferner Sanoform (Dijodsalicylsäuremethylester), Dithion (dithiosalicylsaures Natrium), Bismal (methylendigallussaures Wismuth), Airol (Wismuthoxyjodidgallat), Dermatol (basisch gallussaures Wismuth), Pyoktanin (Auramin, Methylviolett) u. a. m.

Als ein in erster Linie für die innere Behandlung bestimmtes Antisepticum von hervorragender Wirkungsfähigkeit ist die Salicylsäure nebst ihren Salzen zu bezeichnen, über deren Darstellung und Eigenschaften schon oben (S. 510) ausführlich gesprochen ist.

An diese schliessen sich die Salole, Ester der Salicylsäure und ihrer Homologen und Analogen mit den Phenolen, die durch Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln — wie Phosphoroxy-, tri- und pentachlorid, Kohlenoxychlorid — auf die beiden Komponenten oder ihre Natriumsalze erhalten werden (v. Nencki und v. Heyden, D. R. P. 38973. 57941). Neben dem eigentlichen Salol (Salicylsäurephenylester) sei von diesen besonders das Betol (Salicylsäure-β-naphtolester) und das Benzosol (Salicylsäure- oder Benzoësäureguajacolester) genannt. Chemisch verwandte Präparate sind das Salophen (Salicylsäureacetamidophenylester) und Salacetol (Salicylsäureacetolester).

Antipyretisch wirken: Antifebrin (Acetanilid), Phenacetin (Acet-p-Phenitidin), Methacetin (p-Acetanisidin), Phenocoll (Amidoacetphenetidin), Jodophenin (Trijodphenacetin) und das Antipyrin (2,3-Dimethyl-1-phenyl-5-pyrazolon) der Formel

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5— & N & \\ & / \quad \backslash & \\ CH_3—N & & CO, \\ | & & | \\ CH_3—C & = & CH \end{array}$$

welches ursprünglich durch Kondensation gleicher Moll. von Phenylhydrazin und Acetessigester bei 100° unter Alkoholabspaltung und darauf folgende Methylirung dargestellt wird (Knorr, A. 238. 145; Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning D. R. P. 26429. 72824); seitdem ist eine grosse Zahl von Abänderungen dieses Verfahrens sowie von Vorschriften zur Erzeugung isomerer, homologer oder analoger Präparate gefunden worden. — Salipyrin ist salicylsaures Antipyrin, Thallin Tetrahydro-p-chinanisol etc.

Als Antineuralgica sind zu nennen: Analgen (o-Aethoxy-anabenzoylamidochinolin), Exalgin (Methylacetanilid); als Hypnotica: Hypnon (Acetophenon) u. a. m.

Als erster künstlicher Süssstoff wurde das von Remsen und Fahlberg 1879 gefundene o-Benzoësäuresulfinid (B. 22. 471) 1884 als Saccharin (Fahlberg und List, D. R. P. 35211) eingeführt, dessen Natriumsalz als Krystallose bezeichnet wird. Ihm folgten das Dulcin oder Sucrol (Phenetolkarbamid) und das Glucin (Amidotriazinsulfosäure) und deren Natriumsalze.

Künstliche Riechstoffe aus dem Steinkohlentheer.

Als ältester Repräsentant dieser Gruppe erscheint das Nitrobenzol oder künstliche Bittermandelöl, als „Mirbanöl“ von Collas schon um Mitte dieses Jahrhunderts in den Handel gebracht. Ueber seine Darstellung und Eigenschaften vergl. S. 481 ff. Daran schliesst sich der künstliche Moschus (s-Trinitro-i-butyltoluol, Baur, D. R. P. 47599. 62362).

In der Photographie angewandte Steinkohlentheerderivate.

Viele aromatische Verbindungen besitzen vermöge ihres Gehalts an Hydroxyl- oder Amidogruppen die Fähigkeit, das latente photographische Bild auf der belichteten Platte durch Zerlegung des in der Schicht enthaltenen Halogensilbers hervorzurufen. Von diesen sind als „Entwickler“ in praktischer Anwendung besonders: Das Hydrochinon, das Eikonogen (amido-β-naphtol-β-sulfosaures Natrium), Rhodinal (p-Amidophenol), Methol (methyl-p-amido-m-kresolsulfosaures Natrium), Amidol (1:2:4-Diamidophenolchlorhydrat), Glycin (p-Oxyphenylglycocoll) und Reducin (Triamidophenol). Ueber den Zusammenhang dieser Fähigkeit mit der chemischen Konstitution sind besonders von A. und L. Lumière (Eder's Jahrb. für Photogr.- und Reprod.-Technik 1892. 89) und von Andresen (Photogr. Mittheilungen 1892. 296) Untersuchungen angestellt worden.

Die offizielle Statistik verzeichnet für Deutschlands Aussenhandel in Theerpräparaten während der letzten Jahre die folgenden Zahlen:

Einfuhr:

	1890	1891	1892	1893	1894	1895	1896
	Tonnen						
Anilinöl, Anilinsalze etc.	418 0	339,9	470,0	569,8	402,3	487,9	816,8
Benzoësäure	1,2	2,0	2,6	2,0	1,5	2,7	0,7
Salicylsäure, salicyls. Natrium	1,2	1,6	4,4	6,4	7,1	4,5	4,5
Theer aller Art	35765,4	3248,2	36890,4	39721,7	34180,3	34646,3	37442,8

Ausfuhr:

	1890	1891	1892	1893	1894	1895	1896
	Tonnen						
Anilinöl. Anilinsalze etc.	3813,1	4403,1	4659,8	4095,6	6317,6	7135,0	7707,5
Benzoësäure	41,9	38,5	31,6	34,7	40,0	53,2	39,7
Salicylsäure, salicyls. Natrium	244.0	217,0	302,6	325.8	315,5	389,7	445,3
Theer aller Art	9415,7	11930.9	12044,1	14499,5	15351,0	16047,7	29038,8

Literatur. M. Balló, Das Naphtalin und seine Derivate (Braunschweig 1870). — Girard und Delaire, Traité des derivés de la houille (Paris 1873). — Amtlicher Bericht über die Wiener Weltausstellung im Jahre 1873 (Braunschweig 1875/77). — A. Wurtz, Progrès de l'industrie des matières colorantes artificielles (Paris 1876). — G. Thenius, Die technische Verwerthung des Steinkohlentheers (Wien, Pest und Leipzig 1878). — G. Auerbach, Das Anthracen und seine Derivate. 2. Aufl. (Braunschweig 1880). — A. Gurlt, Die Bereitung der Steinkohlentheerbrikets (Braunschweig 1880). — F. Reverdin und E. Nölting, Ueber die Konstitution des Naphtalins (Genf 1880). — Carl Häussermann, Die Industrie der Theerfarbstoffe (Stuttgart 1881). — E. Luhmann, Die Fabrikation der Dachpappe und der Anstrichmasse für Pappdächer in Verbindung mit der Theerdestillation (Wien, Pest, Leipzig 1883). — E. Preissig, Die Presskohlenindustrie (Freiberg i. S. 1887). — Georg Lunge, Die Industrie des Steinkohlentheers und Ammoniaks. 3. Aufl. (Braunschweig 1888). — Arthur Calm-Buckha, Die Chemie des Pyridins (Braunschweig 1889). — W. Harmsen, Fabrikation der Theerfarbstoffe (Berlin 1889). — H. Köhler, Die Fabrikation des Russes und der Schwärze (Braunschweig 1889). — S. Metzger, Pyridin, Chinolin und deren Derivate (Braunschweig 1890). — A. Reissert, Das Chinolin und seine Derivate (Braunschweig 1890). — G. Schultz, Die Chemie des Steinkohlentheers. 2. Aufl. (Braunschweig 1886/90). — H. Köhler, Karbolsäure und Karbolsäurepräparate (Berlin 1891). — F. Muck. Grundzüge und Ziele der Steinkohlenchemie (Leipzig 1891). — H. Köhler, Der Steinkohlentheer (Breslau 1893). — F. Reverdin und H. Fulda, Tabellarische Uebersicht der Naphtalinderivate (Basel, Genf, Lyon 1894). — E. Täuber und R. Normann, Die Derivate des Naphtalins, welche für die Technik Interesse bieten (Berlin 1896).

E. Börnstein und A. Salomon.

Weinsäure.

Von den isomeren Weinsäuren ist für die Technik allein die rechts drehende Modifikation von Wichtigkeit. Sie ist chemisch als eine Dioxybernsteinsäure aufzufassen und hat demgemäss die Konstitution:

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ CH(OH) \\ | \\ CH(OH) \\ | \\ COOH \end{array}$$

Die Weinsäure findet sich theils in freiem Zustande, theils in Salzen weit verbreitet im Pflanzenreich, in grossen Mengen in den Trauben, aus denen sie sich bei der Gährung in Form ihres sauren Kaliumsalzes, des Weinsteins, ausscheidet, ausserdem in den unreifen Vogelbeeren, im Pfeffer, in der Ananas, im isländischen Moos etc.

Als Rohstoffe für die technische Darstellung der Weinsäure dienen fast ausschliesslich die Weinrückstände, unter diesen in erster Reihe der Weinstein, dann die Weinhefe und die Trester; geringe Mengen der freien Säure werden wohl auch aus den Rückständen der Seignettesalzfabrikation gewonnen.

Der Prozess zerfällt stets in zwei getrennte Operationen: Ueberführung der Rohstoffe in weinsaures Calcium und Umwandelung des letzteren in Weinsäure. Beide Operationen sollen hier gesondert beschrieben werden.

I. Darstellung aus Rohweinstein.

Beim Gähren des Mostes und später beim Lagern des Weins in Fässern scheiden sich in Folge der Alkoholbildung an den Gefässwandungen Salzkrusten ab und zwar um so reichlicher, je alkoholreicher der Wein ist. Dies ist der sogen. Rohweinstein, der, wie er von den Fässern abgeklopft wird, in thaler- bis erbsengrossen Stücken, vielfach mit Holztheilchen vermischt, in den Handel kommt. Er besteht wesentlich aus saurem weinsaurem Kalium und weinsaurem Calcium und enthält daneben geringe Mengen von freier Weinsäure, Hefe, Farbstoffen und anderen Extraktivstoffen des Weins, sowie von Salzen das Phosphat, Sulfat, Oxalat des Calciums, etwas Magnesia, Thonerde, Eisensalze und grobe Verunreinigungen, wie Holztheilchen, eiserne Nägel, Sand etc. Man unterscheidet je nach der Herkunft aus Weiss- oder Rothweinen weissen und roten Weinstein. Der weisse Weinstein hat eine bräunlich-graue, der rothe eine schmutzig-rothe Farbe. Die chemische Zusammensetzung der einzelnen Weinsteinsorten schwankt beträchtlich, selbst bei Weinsteinen derselben Herkunft ist der Gehalt an saurem Kaliumtartrat und an Calciumtartrat durchaus nicht immer gleich. Da die Werthbestimmung des Weinsteins auf dem Gehalt an diesen beiden Salzen basirt, so möge hier eine Zusammenstellung folgen, welcher Angaben von Guido Schnitzer (nach dal Piaz) zu Grunde liegen:

Vergleichende Uebersicht verschiedener Rohweinsteinsorten.

Länder	Bezugsort und Benennung des Weinsteins	Saures weins. Kalium und weins. Kalk: nach Guido Schnitzer, saures weinsaures Kalium %	nach Guido Schnitzer, weins. Kalk %	nach J. Härlin, saures weinsaures Kalium %	nach J. Härlin, weins. Kalk %	nach Scheurer-Kestner, saures weinsaures Kalium %	nach Scheurer-Kestner, weins. Kalk %	Häufigste Beimengungen	Aeussere Merkmale
Amerika	Weisser Weinstein von Chili	—	—	83,6	5,8	—	—	—	—
Afrika	Gelber „ vom Cap	—	—	72,8	6,4	—	—	—	—
Europa:									
Spanien	Rother „ von Malaga	79,71	11,50	—	—	—	—	Spanisch. Weinstein enthält oft Gyps	Tiefrothe massige Stücke
	Spanischer rother Weinstein	—	—	—	—	24,20	45,20		
Portugal	Rother Weinstein von Oporto	83,25	4,75	—	—	—	—	—	—
Italien	Weisser „ „ Toskana	—	—	—	—	84,5	—	—	—
	„ „ „ „	—	—	—	—	88,5	—	—	—
	Rother „ aus Piemont	63,92	0,05	—	—	—	—	—	—
	„ Isolaweinstein von Genua	60,12	10,15	—	—	—	—	—	—
	„ Weinstein von Brescia	—	—	64,0	9,2	—	—	—	—
	„ „ „ „	—	—	58,0	12,0	—	—	—	—
	„ „ „ Livorno	—	—	45,4	11,8	—	—	—	—
	„ „ „ „	—	—	51,2	13,8	—	—	—	—
	„ „ „ „	—	—	53,6	13,6	—	—	—	—
	„ „ „ „	—	—	54,0	16,0	—	—	—	—
	Weisser „ „ „	—	—	61,6	8,0	—	—	—	—
	„ „ „ „	—	—	66,8	10,0	—	—	—	—
	Rother „ „ Ferrara	—	—	79,0	3,7	—	—	—	—
	Weisser „ „ Ancona	77,08	9,40	—	—	—	—	—	—
	Rother „ „ „	70,50	15,04	—	—	—	—	—	—
	Schillerweinstein „ Sesi	79,90	11,24	—	—	—	—	—	—
	„ „ Montagna	73,32	9,40	—	—	—	—	—	—

Italien	Rother Weinstein von Neapel	60,12	11,28	—	—	—	—	—	Aufd. Weinsteinkrusten ausgebildete Krystalle von weins. Kalk
	Weisser „ aus Sizilien	52,64	18,80	—	—	—	—	—	
	„ „ „ Messina	66,54	20,68	—	—	—	—	—	—
Frankreich	Rother „ von Marseille	67,15	9,10	61,2	14,4	—	—	Meist mit Staub von getrockneter rother Weinhefe vermischt	—
	„ Weinsteinstaub von Marseille	—	—	49,2	24,0	—	—		—
	Cristaux de Marc von Marseille	43,24	31,96	—	—	—	—	—	—
	„ „ „ „ „	22,56	39,48	—	—	—	—	—	—
	„ „ „ „ „	16,92	45,92	—	—	—	—	—	—
	„ „ „ „ Montpellier	56,40	28,20	30,7	35,1	—	—	—	—
	„ „ „ „ „	51,76	31,96	—	—	—	—	—	—
	„ „ „ „ „	60,12	18,80	26,4	34,6	—	—	—	—
	Weisser Weinstein von Castelnau	47,00	18,80	—	—	—	—	—	—
	Rother „ „ „	35,70	16,90	—	—	—	—	—	—
	„ „ „ Bordeaux	71,35	6,75	—	—	—	—	—	—
	„ „ aus Burgund	41,50	32,18	—	—	32,10	46,25	—	—
Schweiz	Weisser „ von Lausanne	78,85	4,10	—	—	—	—	—	—
	„ „ „ „	86,10	0,85	—	—	—	—	—	—
	Rother „ „ Zürich	—	—	73,5	9,9	—	—	—	—
	„ Weinsteinstaub von Zürich	—	—	46,8	11,6	—	—	—	—
	Weisser Weinstein von Basel	69,56	13,16	87,2	0,6	73,50	18,30	Baseler Weinstein findet sich häufig mit Sand vermengt	—
	„ „ „ „	75,80	8,55	—	—	85,00	7,70		—
	Rother „ „ „	56,40	6,58	72,0	9,0	—	—		—
	„ „ „ „	—	—	60,4	12,8	—	—		—
	„ „ „ „	—	—	62,6	11,2	—	—		—
Deutschland	Weisser „ aus Elsass	82,50	6,71	—	—	72,50	4,60	—	—
	„ „ „ „	—	—	—	—	84,95	7,30	—	—
	„ „ „ „	—	—	—	—	85,10	9,90	—	Weinsteinstücke aus der Neckargegend zeigen meist auf ihrer Oberfläche durchscheinende Krystalle von weins. Kalk
	„ „ „ Heilbronn	70,50	20,50	—	—	—	—	—	
	„ „ „ „	67,68	9,41	—	—	—	—	—	
	Schillerweinstein der Neckargegend	54,52	28,00	—	—	—	—	—	
	„ „ „ „	56,40	30,08	—	—	—	—	—	
	„ von Stuttgart	70,50	22,90	—	—	—	—	—	
	„ „ „	63,92	20,00	—	—	—	—	—	

Vergleichende Uebersicht verschiedener Rohweinsteinsorten.

Länder	Bezugsort und Benennung des Weinsteins	Saures weins. Kalium und weins. Kalk: nach Guido Schnitzer, saures weinsaures Kalium %	nach Guido Schnitzer, weins. Kalk %	nach J. Härlin, saures weinsaures Kalium %	nach J. Härlin, weins. Kalk %	nach Scheurer-Kestner, saures weinsaures Kalium %	nach Scheurer-Kestner, weins. Kalk %	Häufigste Beimengungen	Aeussere Merkmale
Deutschland	Weisser Weinstein aus der Pfalz	75,30	7,25	—	—	—	—	Enthält gewöhnlich Hefe, bis zu 20% Kämme und Traubenkerne	—
	Hefefloss aus der Pfalz	73,75	1,80	—	—	—	—	—	
	Tresterfloss von Hambach	78,85	0,52	—	—	—	—	—	—
	Hefefloss von Würzburg	71,92	3,75	—	—	—	—	—	
Oesterreich-Ungarn	Rother Weinstein aus Tirol	50,76	18,80	62,0	14,2	—	—	Tiroler Weinstein ist in der Regel sehr reich an Hefe	
	" " " "	58,58	13,16	48,8	13,0	—	—		—
	" " von Bozen	60,75	9,15	—	—	—	—		—
	Weisser Weinstein aus N.-Oesterreich	73,98	8,20	—	—	—	—	Ausser Kalk eine Spur von Magnesia	—
	" " " "	81,50	5,34		—	—	—		—
	" " " "	93,10	1,50	—	—	—	—		—
	" " von Mödling	84,50	2,75	—	—	—	—		—
	Rother österreich. Weinstein	73,30	7,50	—	—	—	—	—	—
	Weisser Weinstein aus Steiermark	73,30	2,08	—	—	—	—	Steierischer Weinstein besteht aus dünn. Blättchen mit viel Weinsteinstaub	—
	" " " "	79,10	2,10	—	—	—	—		—
	Rother " " Cilli	70,58	3,25	—	—	—	—		—
	Weisser " " St. Georgen	69,54	5,60	—	—	—	—	—	—
	" " von Pöltschach	85,52	—	—	—	—	—	—	—
	" " aus Krain	63,05	7,50	—	—	—	—	Krainer Weinstein hat das Aussehen v. schuppigem Tresterfloss; führt viel Staub und Holz mit sich	—
	Rother " " "	68,60	9,30	—	—	—	—		—

Oesterreich-Ungarn	Schillerweinstein von Laibach	70,75	6,25	—	—	—	—	—	—
	Weisser Weinstein aus Kroatien	58,20	6,80	61,6	5,2	—	—	Kroatischer Weinstein ist in der Regel mit Hefe und Sand vermischt	Getrockn. Weinhefe in schwarzen Körnern fällt unter regelmäss. Weinsteinblätt. deutl. ins Auge
	„ „ „ „	59,25	5,25	—	—	—	—		
	Schillerweinstein von Carlstadt	52,68	7,69	—	—	—	—	Hefe oft bis zu 30%	—
	Weisser kroatischer Weinstein	54,86	6,30	—	—	—	—	—	
	„ Weinstein aus Ungarn	76,10	5,25	—	—	—	—	—	
	Schillerweinstein von Oedenburg	77,08	0,25	—	—	—	—		
	Weisser Weinstein aus Pest	67,68	15,04	67,2	9,4	67,30	9,20	In Pest wird fabrikmässig Weinhefe getrocknet und zum Vermischen mit Weinstein benutzt	Hefereich. Waare hat ein schmutzig-graues Aussehen. Die Hefestücke zeigen beim Zerbrechen schwarze Bruchfläche
	„ „ „ „	64,86	9,40	—	—	—	—		
	„ „ „ „	60,12	12,22	—	—	—	—		
	„ „ „ „	58,58	9,96	—	—	—	—		
	„ „ „ „	52,64	5,64	—	—	—	—		
	„ „ von Temesvar	76,15	4,75	79,6	5,4	—	—	—	—
	Rother „ „ Arad	82,70	3,90	79,6	3,6	—	—	—	—
	„ „ „ Pest	65,80	7,52	73,2	4,8	—	—	—	—
	„ „ „ „	58,58	9,40	—	—	—	—	—	—
	„ „ „ „	62,04	11,28	—	—	—	—	—	—
	„ „ „ „	52,64	8,46	—	—	—	—	—	—
	„ „ „ „	69,06	4,80	—	—	—	—	—	—
	„ „ aus dem Banat	74,25	3,65	—	—	—	—	—	—
	„ „ „ „ „	70,52	4,86	—	—	—	—	—	
	Weisser „ „ Siebenbürgen	78,25	5,40	—	—	—	—		Siebenbürgener Weinstein zeigt glänzende Krystallflächen, kleine Blättchen, wenig Staub
	„ „ von Mediasch	77,50	4,35	—	—	—	—		—

Der Weinstein ist als geschätzter Handelsartikel sehr häufig starken Verfälschungen unterworfen. Am gewöhnlichsten sind Beimengungen von Sand, von Kesselstein und von Weinhefe, die zu dünnen Blättchen ausgepresst ist. Diese Verfälschungen setzen den Werth der Handelswaare sehr herab und deshalb sind Bestimmungen der wirklich werthvollen Bestandtheile, des sauren weinsauren Kaliums und des weinsauren Calciums, nothwendig. Im Handel begnügt man sich häufig mit einer Bestimmung des sauren Kaliumsalzes.

Zur Gehaltsbestimmung des Rohweinsteins sind hauptsächlich in Gebrauch: die Kasseroleprobe, die Sodaprobe, die Kaliumbitartratprobe und die Totalsäureprobe. Diese 4 Proben, die zum Theil nach verschiedenen Methoden ausgeführt werden, ergänzen einander gegenseitig und gestatten so die Erzielung einer vollständigen Kenntniss der für die Fabrikation wesentlichen Bestandtheile des Rohmaterials.

1. Für die, von Röhrig herrührende, Kasseroleprobe erhitzt man in einer ca. 1,5 l fassenden Kupferkasserole genau 1 l Wasser zum Sieden, giebt dazu 50 g des feingepulverten Weinsteins und lässt dann bei einem 40% übersteigenden Gehalte der Waare an Kaliumbitartrat genau 7 Minuten, bei ärmerem Material genau 5 Minuten kochen, giesst dann die Flüssigkeit rasch — zur Abscheidung des Calciumtartrats und grober Verunreinigungen — durch ein Haarsieb (aus Messing) in eine Porzellanschale und lässt darin 12 Stunden zur Krystallisation stehen. Die danach ausgeschiedenen Krystalle werden in der Mutterlauge zerdrückt und gewaschen, 1 Minute stehen gelassen, dann die Mutterlauge vorsichtig abgegossen, 150 cc Wasser zugefügt, damit durchgerührt, 1 Minute stehen gelassen, abgegossen und diese Waschung bei einem weniger wie 40% betragenden Bitartratgehalte nochmals mit 100 cc neuem Wasser wiederholt. Nun wird die Krystallmasse auf dem Wasserbade getrocknet, aus der Schale gekratzt und gewogen; durch Verdoppelung der erhaltenen Gewichtszahl und Vermehrung derselben um $^1/_{10}$ ihres Betrages — für die in der Mutterlauge gelöst gebliebene Salzmenge — gelangt man zu der Prozentzahl für das im Untersuchungsobjekt enthaltene Kaliumbitartrat. Die Methode soll in einem kühlen Raume von gleichbleibender Temperatur und mit genauer Einhaltung der vorgeschriebenen Wassermengen und Kochzeiten ausgeführt werden.

2. Für die Sodaprobe, die man nur mit Rohwaare mit mehr als 40% Bitartrat und nicht mit Hefenweinstein ausführen soll, dessen Gehalt an Farb-, Pektin- und Gerbstoffen einen zu hohen Alkaliverbrauch herbeiführen würde, werden 5 g Weinstein in einer Porzellanschale mit ca. 200 cc Wasser zum Sieden erhitzt und mit einer Normallösung von Natrium- oder Kaliumkarbonat unter Benutzung von Lackmuspapier titrirt. Die Karbonatlösung ist vorher auf chemisch reines Kaliumbitartrat einzustellen.

3. Die Bestimmung des Kaliumbitartrats kann in verschiedenen Modifikationen zur Ausführung kommen. Klein erhitzt 5 g des gepulverten Weinsteins in einem 250 cc fassenden Becherglase mit 150 cc Wasser zum Sieden, filtrirt in eine Abdampfschale, wäscht mit siedendem Wasser bis zum Verschwinden der saueren Reaktion nach, konzentrirt die Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis auf 40 cc, giebt ca. 5 g Kaliumchlorid hinzu, rührt um und lässt über Nacht stehen. Das in Kaliumchloridlösung sehr schwer lösliche Bitartrat scheidet sich über Nacht aus, wird durch ein trockenes Filter von der Mutterlauge geschieden, mit 150 cc gesättigter Kaliumbitartratlösung, der 10% Kaliumchlorid zugesetzt sind, nachgewaschen, nach dem Abtropfen mit dem Filter in die Schale zurückgebracht und hier wie oben mit Alkalikarbonatlösung titrirt. — Teschemacher kocht 3,76 g Weinstein in einer Literflasche mit 500 cc Wasser 10 Minuten lang, füllt heiss auf, ergänzt nach dem Erkalten bis zur Marke, mischt gut und giesst die Hälfte dieser Lösung durch ein trockenes Filter in eine 500 cc-Flasche. Diese Menge wird bis auf 20 cc eingedampft, nach dem Erkalten mit 80 cc 95%igem Alkohol vermischt, 5 Minuten umgerührt und auf ein trockenes Filter gebracht. Den Niederschlag von Kaliumbitartrat lässt man abtropfen und titrirt ihn ungewaschen mit Normalalkali; wegen des Verlustes durch Löslichkeit des Salzes wird die Zahl der verbrauchten cc Titrirflüssigkeit um 0,2 vermehrt. — Oulman erhitzt 3,76 g feingepulverten Weinstein mit 750 cc Wasser in einer Literflasche höchstens 5 Minuten

lang zum Sieden, füllt auf, ergänzt nach dem Erkalten bis zur Marke, filtrirt 500 cc der Flüssigkeit durch ein trockenes Filter ab und verdampft diese Menge auf dem Wasserbade zur Trockene. In die noch heisse Schale giebt man 5 cc Wasser, rührt mit dem Glasstabe gut durch, fügt nach dem Erkalten 100 cc 95%igen Alkohol dazu und rührt wieder gut um. Nach ca. ½stündigem Stehen wird durch ein trockenes Filter dekantirt, nach dem Abtropfen das Filter durchstossen, darauf befindliche Salztheilchen in die Abdampfschale gebracht, hierin auf 100 cc ergänzt und mit ⅕ normaler Alkalilösung titrirt, unter Zurechnung von 0,2 cc für das gelöst gebliebene Salz.

4. Die Bestimmung der Gesammtsäure nach Goldenberg's Säuremethode ist nur für Hefeweinstein und dergl. Waare mit weniger als 30% Weinsäure zulässig. Ca. 5 g feinst gepulverter Hefeweinstein wird in einer Halbliterflasche mit 10 cc konzentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade ca. 15 Minuten digerirt, nach Zugabe von 250 cc destillirtem Wasser noch 30 Minuten digerirt, mit siedendem Wasser aufgefüllt, nach dem Erkalten bis zur Marke ergänzt und durch ein trockenes Filter in eine trockene Flasche filtrirt. 250 cc dieses Filtrats werden siedend mit Kaliumkarbonat schwach alkalisch gemacht, filtrirt, mit kaltem Wasser das Filter bis zum Verschwinden der Alkalität nachgewaschen und das Filtrat auf dem Wasserbade bis auf 30 cc eingeengt. Nun wird mit Eisessig deutlich sauer gemacht, mit 100 cc 95%igem Alkohol vermischt, durchgerührt, auf ein trockenes Filter gebracht und mit 95%igem Alkohol gewaschen, bis Lackmuspapier keine sauere Reaktion mehr anzeigt, der Filterinhalt mit Normalalkalilösung titrirt und aus dem gefundenen Bitartratgehalt die vorhandene Weinsäure berechnet. Für den Raum, den die unlöslichen Bestandtheile in den ursprünglichen 500 cc einnehmen, sind bei einem Weinsäuregehalt von 20% und weniger 0,7%, bei höherem Gehalt 0,35% abzuziehen. — Nach Goldenberg's Alkalimethode sind 10 g Rohwaare in einem Becherglase mit ca. 50 cc Wasser zu erhitzen, durch Zusatz von Kaliumkarbonat deutlich alkalisch zu machen, einige Minuten zu kochen, in eine Halbliterflasche zu füllen und zur Marke zu ergänzen. Hievon werden durch ein trockenes Filter 250 cc entnommen, auf ca. 10 cc konzentrirt, unter starkem Umrühren mit Eisessig stark übersäuert, mit ca. 80 cc 95%igem Alkohol vermischt, gerührt, nach ca. 15 Minuten abfiltrirt und mit 95%igem Alkohol der Filterinhalt bis zur völligen Neutralität nachgewaschen. Dann wird wie gewöhnlich titrirt.

Gleichfalls zur Bestimmung des Totalsäuregehalts dient die Methode von **Warrington und Grosjean**, welche 5 g Weinstein in der Siedehitze mit Kaliumkarbonat genau neutralisiren, nach Zusatz von ca. 2 g Kaliumacetat noch ca. 5 Minuten kochen, erkalten lassen, filtriren und den unlöslichen Rückstand mit Wasser völlig auswaschen. Filtrat und Waschwasser werden nun auf 10 cc konzentrirt, mit Zitronensäure oder Eisessig angesäuert, gut gerührt, das ausgeschiedene Bitartrat mit einer kalt gesättigten Lösung von Kaliumbitartrat, der 10% Kaliumchlorid zugesetzt sind, auf ein trockenes Filter gebracht und mit der gleichen Lösung ausgewaschen, bis die ablaufende Waschflüssigkeit ebenso schwach sauer reagirt wie die ursprüngliche Lösung; dann wird der Niederschlag mit Normalalkali titrirt.

Bei der fabrikmässigen Darstellung wird der Rohweinstein zunächst in weinsauren Kalk übergeführt, indem man ihn nach den Gleichungen:

$$2\,C_4H_5O_6K + CaCO_3 = C_4H_4O_6K_2 + C_4H_4O_6Ca + CO_2 + H_2O$$

und

$$C_4H_4O_6K_2 + CaSO_4 = C_4H_4O_6Ca + K_2SO_4$$

zur Umsetzung bringt.

Der durch Sieben von allen Beimengungen befreite Rohweinstein wird in Mühlen zu grobem Gries gemahlen und mit dem zehnfachen Gewicht Wasser und ⅕ bis ¼ Gew.-Th. roher Salzsäure von 20 bis 22° Bé. in dem „Zersetzungsbottich“ gut durchgemischt. Dieser besteht aus einem mit Bleiplatten ausgekleideten Holzgefäss, das mit einer

ebenfalls mit Blei überzogenen Rührvorrichtung ausgestattet ist. Das Gemisch wird durch eingeleiteten Dampf zum Sieden gebracht, wobei der Weinstein zum Theil in Lösung geht, und nun so viel Kalkmilch zugefügt, dass eine Probe der Flüssigkeit mit aufgeschlämmter Kreide noch schwach aufbraust. So erhält man einen Niederschlag von weinsaurem Calcium und in der Lösung befindet sich neutrales und eine kleine Menge saueres weinsaures Kalium neben Kaliumchlorid. Zur Ueberführung des neutralen Kaliumtartrats in das Calciumsalz wird Gyps in geringem Ueberschusse zugesetzt und 1 1/2 bis 2 Stunden gekocht; oder man fällt direkt mit einer Lösung von Calciumchlorid. Schliesslich wird durch Kreide oder gefälltes reines Calciumkarbonat auch die kleine Menge von Kaliumbitartrat noch umgesetzt, doch soll auch hier die Flüssigkeit noch deutlich sauer bleiben. damit die Eisen- und Thonerdesalze des Rohmaterials nicht zur Ausscheidung kommen. — Wo Salzsäure, Aetzkalk und Calciumkarbonat billig sind, kann man auch den Rohweinstein in überschüssiger Salzsäure warm lösen und mit Aetzkalk und Chlorcalcium in der angegebenen Weise neutralisiren; vor allem aber ist darauf zu sehen, dass die angewandten Reagentien möglichst frei von Eisen-, Thonerde- und Magnesiumverbindungen seien, wovon besonders die letzteren durch Bildung löslichen Magnesiumtartrats einerseits und Verunreinigung der schliesslich erhaltenen Weinsäurelösungen mit Magnesiumsulfat andererseits schädlich wirken würden. Die Mischung lässt man unter dauerndem Umrühren auf ca. 40 ° C. abkühlen, filtrirt das abgeschiedene weinsaure Calcium und beseitigt die Lösung. Der Niederschlag wird noch mehrmals mit Wasser ausgewaschen und bildet nun, gut getrocknet, den weinsauren Kalk des Handels. Die Waschflüssigkeit wird zweckmässig wieder zum Anrühren weiteren Rohweinsteins verwandt.

Die zweite Operation bildet die Zersetzung des weinsauren Calciums durch Schwefelsäure in den gleichen Zersetzungsbottichen nach der Gleichung:

$$C_4H_4O_6Ca + H_2SO_4 = C_4H_6O_6 + CaSO_4.$$

Hiebei muss ein gewisser Ueberschuss an Schwefelsäure vorhanden sein, weil sonst die Weinsäure nicht in schön krystallinischem Zustande zu erhalten wäre, andererseits ist ein zu grosser Ueberschuss zu vermeiden, damit die Schwefelsäure beim Eindampfen nicht zerstörend auf die Weinsäure wirkt. Man verwendet so viel Schwefelsäure, dass nach ca. halbstündigem Rühren mit derselben eine Tüpfelprobe mit Methylviolett schwache Grünfärbung ergiebt. Nach ca. 1 1/2 stündigem Rühren in der Kälte oder bei 60 bis 70 ° C. wird filtrirt. Aeltere Fabriken benutzen dabei als Filter flache hölzerne, mit Blei ausgelegte Kästen mit siebartig durchlöchertem Boden, der mit einem Filtertuch bedeckt wird, neuere meistens Filterpressen.

Die von den Filtern fliessende Lösung kommt entweder in Konzentrationspfannen, flache, mit Blei ausgelegte Holzkästen, in deren Innerem sich mehrfach gewundene, bleierne Heizröhren befinden und worin die Lösung eingedampft wird, bis sich an der Oberfläche ein Krystallhäutchen zeigt, oder in modernere Wasserbadpfannen, in denen die Temperatur das zulässige Maximum von 80 ° C., bei dessen Ueberschreitung die Weinsäure durch die Schwefelsäure gebräunt werden

würde, ohne Schwierigkeit eingehalten werden kann. Dieses sind schmiedeeiserne verbleite Pfannen, die zwischen Blei und Eisen einen Holzrost enthalten, unter dem das kupferne, mit mehreren kleinen Oeffnungen versehene Dampfrohr bis ca. $^1/_3$ der Pfannenlänge hineinragt; am anderen Ende der Pfannen, 10 cm über dem Boden, befinden sich die Ablaufrohre für das Kondenswasser. Noch besser lässt sich jeder Zersetzung vorbeugen, wenn man die ganze Konzentration der Laugen in Vakuumpfannen vor sich gehen lässt.

Man verdampft die Rohlaugen zunächst bis zu einer Stärke von ca. 30° Bé., worauf der gelöst gewesene Gyps sich grösstentheils ausscheidet, dann in anderen Pfannen oder Vakuumapparaten auf 42 bis 43° Bé. und bringt sie nun in die Krystallisirgefässe. Das sind ca. 1 m hohe Bleicylinder von 60 cm Durchmesser, mit gut schliessendem Deckel und einer die Wärme schlecht leitenden Umhüllung oder flachere Kästen, in denen die Krystallisation durch öfteres Umrühren gestört wird. Hierin schiessen in einem Zeitraum von 5 bis 8 Tagen die Weinsäurekrystalle an, die, falls sie hinreichend weiss sind, herausgebrochen, in Centrifugen mit Wasser gewaschen und getrocknet werden. Die Mutterlauge wird weiter eingedampft und der gleichen Behandlung unterworfen und diese Operation fortgesetzt, so lange noch auf eine Ausbeute an Weinsäure zu rechnen ist. Sind die Weinsäurekrystalle gefärbt — und die aus den Mutterlaugen erhaltenen werden es stets sein — so müssen sie umkrystallisirt werden. Sie werden in heissem Wasser gelöst, die Lösung mit Knochenkohle entfärbt und durch Bleitrichter filtrirt.

Um die so erhaltene „technische" Weinsäure in „chemisch reine" umzuwandeln, wird sie nochmals umgelöst, entfärbt und eingedampft, aber nur bis zur Stärke von ca. 36° Bé., in Thonschalen gefüllt und 2 bis 3 Tage der Krystallisation überlassen; die so erhaltene flach krystallisirte Säure löst man vorsichtig von den Wandungen der Schale, zerschlägt zu handtellergrossen Stücken und stellt diese in flache Bleikästen mit Ablaufrohren, wo man erst die Mutterlauge abfliessen lässt, dann mit destillirtem Wasser abbraust und trocknen lässt.

II. Darstellung aus Weinhefe.

Die bei der Gährung des Weines als breiiger, gelber bis brauner Schaum oder Bodensatz sich abscheidende Hefe beträgt 5 bis 8% der vergohrenen Traubensaftmenge und bildet nächst dem Weinstein das werthvollste Material zur Darstellung der Weinsäure. Die Weinhefe tritt in zwei Formen auf, als sogen. feuchte, gepresste oder als getrocknete. Die erstere gewinnt man, namentlich in Oesterreich-Ungarn, der Art, dass man dünnflüssige „Weingeläger" in dichte Säcke schöpft, wo der grösste Theil der klaren Flüssigkeit von selbst abläuft, dann durch Aufeinanderschichten und Beschweren der Säcke einen weiteren Theil des, als billiges Getränk geschätzten, „Pressweins" entfernt. Der teigartige Rückstand, in dem ausser Tartraten noch wesentliche Mengen von Alkohol und höheren Estern enthalten sind, wird mit Wasser angerührt und destillirt; das Destillat giebt „Lagerbranntwein" und „Weinöl" oder „Cognacöl" und der Rückstand bildet das Rohmaterial für die Weinsäurefabrikation. Diese feuchte gepresste Weinhefe enthält je nach dem Wassergehalt 1 bis 8% Weinsäure. Reicher daran

ist die getrocknete Weinhefe, welche erst nach Verlauf des ersten Gährungsstadiums des Mostes gewonnen, stark gepresst und dann — meist an der Sonne — getrocknet wird. Diese Form giebt neben dem Rohweinstein das hauptsächlichste Ausgangsmaterial für die Weinsäurefabrikation ab. Neben der Hefe finden sich hauptsächlich Kaliumbitartrat, Calciumtartrat, etwas Farbstoff und Eiweisskörper.

Einen genaueren Einblick in die Zusammensetzung dieses Rohmaterials gewährt die von Braconnot (bei dal Piaz) herrührende Analyse einer Weinhefe, herstammend von einem rothen Wein:

		%
Stickstoffhaltige Substanz eigenartiger Natur		20,70 %
Fette Substanzen	eine weiche grünliche	1,06
	zwei weisse wachsähnliche	0,50
Gummi, Rother Farbstoff, Tannin	nicht bestimmt	0,00
Saures weinsaures Kalium		60,75
Weinsaures Calcium		5,25
Weinsaures Magnesium		0,40
Schwefelsaures Kalium, Phosphorsaures Kalium		2,80
Phosphorsaures Calcium		6,00
Kieselsäure, Sand		2,00
		100,00 %.

Zur Werthbestimmung der Weinhefe, wenigstens zur Beurtheilung für die Weinsäurefabrikation, verfährt man nach den beim Weinstein angegebenen Methoden.

Die Gewinnung der weinsaueren Salze aus der Hefe macht insofern Schwierigkeiten, als bei dem alten Verfahren, das Rohmaterial mit verdünnter Salzsäure aufzukochen, absitzen zu lassen und die Flüssigkeit abzuhebern und dann noch wiederholt mit Wasser zu extrahiren, einerseits noch beträchtliche Weinsäuremengen im Rückstande verbleiben, andererseits bei dem langen Stehen der Flüssigkeit durch Gährungen in derselben Verluste entstehen. Ebenso scheiterten auch alle Versuche, die sauere Flüssigkeit von der Hefe abzufiltriren oder abzusaugen, an der schleimigen Beschaffenheit derselben. So ermöglichte erst das vor ca. 30 Jahren aufgefundene Verfahren von Dietrich und Schnitzer eine rationelle Verarbeitung. Dieselben kochen die Weinhefe ca. 6 Stunden unter einem Druck von 4 bis 5 Atmosphären, wodurch sie sich intensiv rothbraun färbt und durch Koagulation der Schleim- und Eiweissstoffe filtrirbar wird. Bei Verarbeitung von feuchter Weinhefe, die ausschliesslich nach diesem Verfahren behandelt wird, lässt man die aus den Destillationsapparaten kommende Maische durch ein Sieb direkt in den Kocher laufen, trockene wird erst gemahlen, in einem Bottich mit Rührwerk mit Wasser angerührt und dann ca. 1½ Stunden, zur Austreibung der Luft, mit Dampf gekocht.

Die dabei zur Verwendung kommenden Hochdruckkocher sind schmiedeeiserne cylindrische Kessel mit aufgeschraubtem oder angenietetem Deckel und einer den Durchmesser bedeutend überwiegenden Länge; übliche Dimensionen sind 4 m Länge und 1,4 m Durchmesser. Der

Deckel enthält Mannloch, Füllöffnung mit Bügelverschluss, ein am Boden kreisförmig gebogenes kupfernes Dampfrohr mit kleinen Oeffnungen an der Oberseite des Bogens und ein kupfernes Druckrohr von ca. 8 mm Weite zum Auspressen der Hefe nach vollendeter Kochung; schliesslich befindet sich am Deckel noch ein Rohrstutzen mit Abblasevorrichtung, Sicherheitsventil, Manometer und Luftdruckleitung. Da die Wandungen des Kochers beim Betriebe stark korrodirt werden, ist sorgfältigste Ueberwachung zur Verhütung von Explosionen geboten; auch hat sich innere Ausmauerung des Kochers mit Falzsteinen und Cement gegen die Einwirkung der Lauge bewährt. Nach Beschickung des Kochers wird der Druck langsam auf 4 bis 5 Atmosphären gesteigert, ca. 5 Stunden auf dieser Höhe gehalten, dann auf 1 bis $^1/_2$ Atmosphären ermässigt und der Inhalt in einen hölzernen, mit Rührwerk versehenen Bottich gedrückt, der für 1500 kg Rohmaterial 10 bis 12 cbm Fassungskraft besitzen soll. Derselbe ist vorher mit ca. $^1/_4$ seines Inhalts an Wasser und einer Gewichtsmenge von roher Salzsäure von 21 bis 22° Bé. beschickt, die dem Gewichte des in der Hefe enthaltenen Weinsteins gleichkommt. Der so erhaltene Brei wird auf Filterpressen gedrückt, filtrirt, der Presseninhalt ausgewaschen. Die ablaufende Lauge und die Waschwässer werden in Bottichen mit verbleiten Rührwerken wie oben mit Aetzkalk und Calciumkarbonat neutralisirt und auf Calciumsalz verarbeitet; die Waschwässer unter 1° Bé. Stärke dienen statt reinen Wassers bei der nächsten Portion.

Ausserdem sind noch mannigfache andere Methoden vorgeschlagen, die Weinhefe filtrirbar zu machen. So schreibt F. Dietrich (österr. Pat. IV 1008 vom 4. März 1878) vor, sie bei 140 bis 170° zu rösten, oder (österr. Pat. 35/107 vom 29. März 1885) ca. 3 Stunden mit verdünnter Salzsäure zu kochen; H. Goldenberg (D. R. P. 6309) erhitzt mit Aetzkalk mehrere Stunden unter einem Drucke von 3 Atmosphären, Th. Gladysz (D. R. P. 37352) löst alle Tartrate durch eingeleitete schweflige Säure, filtrirt und schlägt das weinsaure Calcium durch Erhitzen auf 85 bis 100° nieder.

Das aus Weinhefe gewonnene weinsaure Calcium ist hellgrau und bedeutend reiner, als das entsprechende Produkt aus Weinstein, welches immer mit Hefetheilchen, Holzspähnen und gefälltem Weinfarbstoff verunreinigt ist.

III. Darstellung aus Trestern.

Trester oder Treber, die beim Auspressen der Trauben hinterbleibenden Rückstände, bestehen aus Schalen, Hülsen, Kernen, Kämmen (Stielen) etc.; sie enthalten neben Saft immer noch reichliche Mengen weinsaurer Salze und eine Reihe anorganischer Bestandtheile, unter denen Kalium, Phosphorsäure und Calcium die erste Stelle einnehmen.

Um hieraus Weinsäure zu gewinnen, wird das Material gleich nach dem Verlassen der Weinpresse in grossen mit Blei ausgelegten Holzbottichen mit Wasser übergossen, dem auf jeden Hektoliter 2 kg konzentrirte Schwefelsäure zugesetzt sind. Die Masse wird 3 bis 4 Stunden lang gekocht, wobei die Weinsäure aus den vorhandenen Salzen durch die Schwefelsäure in Freiheit gesetzt wird und in Lösung geht. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird in die bereits beschriebenen Zersetzungsbottiche gefüllt und durch Zusatz von Kreide weinsaures Calcium

daraus gefällt. Die weitere Behandlung entspricht völlig dem beim Weinstein beschriebenen Verfahren. Enthalten die Trester viel Magnesiumsalze oder Pektinstoffe, so kann es leicht vorkommen, dass nicht alles weinsaure Calcium zersetzt wird; dann müssen die Trester mit 4 bis 5 Thln. Wasser übergossen werden, das genügend Soda enthält, um die Flüssigkeit nach etwa 4stündigem Kochen vollständig neutral reagiren zu lassen. Dadurch entsteht weinsaures Natrium, das in Lösung bleibt, und kohlensaurer Kalk. Die Lösung wird abfiltrirt und so lange Chlorcalcium dazu gesetzt, als noch ein Niederschlag von weinsaurem Kalk entsteht. Dieser wird nach dem beim Weinstein beschriebenen Verfahren weiter verarbeitet.

Die nach den angegebenen Verfahren dargestellte Weinsäure bildet in reinem Zustande — und als Handelswaare wird heute nur solche zum Verkauf gestellt — grosse, wasserhelle, geruchlose und angenehm sauer schmeckende Krystalle (monokline Prismen), die meistens zu Krusten vereinigt sind. Die Weinsäure schmilzt bei 135° und geht dann in eine isomere amorphe Modifikation, die m-Weinsäure, über. Bei anhaltendem Erhitzen über 150° entstehen die Anhydride: Diweinsäure oder Tartrilsäure $C_8H_{10}O_{11}$ und Weinsäureanhydrid $C_4H_4O_5$. Weinsäure ist in kaltem Wasser (in 1,8 Thln.) und Alkohol leicht löslich, noch leichter in heissem Wasser, unlöslich in Aether. Gute Handelswaare muss folgenden Anforderungen genügen: Mit 1,8 Thln. kaltem, mit 1 Thl. heissem Wasser und mit Alkohol müssen vollkommen klare Lösungen entstehen; die Krystalle dürfen, auch bei längerem Stehen an der Luft keine Feuchtigkeit annehmen, was auf eine Verunreinigung durch Schwefelsäure oder Calciumchlorid schliessen lassen würde. Bei Gegenwart von weinsaurem oder schwefelsaurem Calcium gibt Alkohol keine klare Lösung; beweisend für die Anwesenheit von Calciumverbindungen ist ein auf Zusatz von oxalsaurem Ammoniak entstehender weisser Niederschlag. Freie Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze werden auf Zusatz von Chlorbaryum als Baryumsulfat gefällt. Bei Gegenwart von Salpetersäure entfärbt eine wässrige Lösung der Weinsäure eine Indigolösung. Der beim Verbrennen der Weinsäure eventuell hinterbleibende kleine Rückstand darf nicht alkalisch reagiren. Etwaige metallische Verunreinigungen, wie Blei oder Zinn, herrührend aus den Gefässen bei der Fabrikation, werden durch die üblichen qualitativen Prüfungen der Asche auf die betr. Metalle nachgewiesen.

Verwendung. Die Weinsäure findet ausgebreitete Anwendung in der Medizin, bei der Darstellung moussirender Getränke, bei der Bereitung von Limonade als Ersatz für Citronensäure, in der Wollfärberei und Zeugdruckerei als vorzügliche Aetzbeize und schliesslich bei der Fabrikation von Kunstweinen. Der Weinstein dient, ausser zur Bereitung der Weinsäure selbst, ebenfalls als Beize in der Färberei; ferner zur Versilberung auf nassem Wege, zum Verzinnen von Messing (Weisssud) und zum Weisssieden von gelb angelaufenen Silbergegenständen; vielfach dient er auch in der Medizin ebenso wie das Seignettesalz (weinsaures Kalium-Natrium), das als gelinde abführendes Medikament gebraucht wird, während der Brechweinstein (weinsaures Antimonyl-Kalium) als Brechmittel oder, äusserlich gegeben, als Reiz- und Entzündungsmittel verschrieben wird.

Wirthschaftliches. Deutschlands Handelsverkehr in Weinstein, Weinhefe und Weinsäure mit dem Auslande zeigt für die letzten Jahre die folgenden Zahlen:

	1890		1891		1892		1893		1894		1895		1896	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
	Tonnen													
Weinstein.	1331,3	410	1392,8	487,3	1393,9	797,8	1674	644,3	1571,9	475,6	1276,4	631,3	1534,8	480,7
Weinhefe .	3832,2	1,3	3812,1	7,5	4702,5	1,8	5536,8	10	4951,9	5,8	5058,9	2,1	4167,3	6,3
Weinsäure	17,6	1022,9	15	776,9	30,3	1151,2	58,3	1175,6	31,5	1161,7	51,5	1146,2	72,8	1098,5

Die jährliche Weinsäureproduktion beträgt:

in Deutschland	8000 MCtr.	im Werthe von 16 bis 20 Mill. Mark.
Oesterreich-Ungarn . . .	5000	
Frankreich	3000	
Italien	2000	
Spanien	5000	
England	13000	
den Vereinigten Staaten .	12000	

Literatur. A. dal Piaz, Die Verwerthung der Weinrückstände (Wien, Pest und Leipzig 1877). — Stiefel, Das Raffiniren des Weinsteines und die Darstellung der Weinsteinsäure (Wien, Pest und Leipzig 1894). — V. Hölbling, Ueber die Fabrikation der Weinsäure (Mitth. k. k. technolog. Gew.-Museum 1896. 133. 167).

Citronensäure.

Die Citronensäure, 1784 von Scheele entdeckt, ist ihrer chemischen Natur nach eine dreibasische Oxysäure der Formel

$$\begin{array}{l} CH_2 . COOH \\ C(OH) . COOH \\ CH_2 . COOH \end{array}$$

Im Pflanzenreiche sehr verbreitet, findet sie sich in dem Safte vieler Früchte, namentlich in den Citronen, Stachelbeeren, Johannisbeeren, Erdbeeren, Kirschen, Himbeeren, Preisselbeeren, Moosbeeren, Heidelbeeren, ferner in gewissen Pilzen, in der Krappwurzel, der Zuckerrübe etc.

Als Rohmaterial für die technische Darstellung dienen die Citronen, deren Saft etwa 6 bis 7% der Säure enthält, wie die folgenden von Muspratt mitgetheilten Analysen desselben zeigen:

Citronensäure	6,01	7,18 %
Alkohol	5,47	5,97
Anorganische Salze . . .	0,53	0,61
Wasser, Extraktivstoffe etc.	87,99	86,24
	100,00	100,00 %

Der Saft ist als Handelsartikel vielfach Verfälschungen unterworfen, besonders mit Chlornatrium zur Erhöhung des spez. Gew. oder mit Schwefelsäure zur Erzielung eines grösseren Säuregehaltes. Wenn die Gegenwart dieser verfälschenden Substanzen in mehr als geringen Spuren qualitativ nachweisbar ist, muss man ihre Mengen bestimmen und zwar das Kochsalz als Silberchlorid und die Schwefelsäure als Baryumsulfat. Zur Bestimmung der Citronensäure selbst schlägt Creusse (J. **1873**. 970) folgendes Verfahren vor: Der Saft wird mit kohlensaurem Kalium bis gerade zur alkalischen Reaktion versetzt, eingedampft und mit Alkohol aufgenommen; hiebei bleibt etwa vorhanden gewesene Schwefelsäure als ungelöstes Sulfat zurück. Die genau neutrale Lösung wird mit Baryumacetat in alkoholischer Lösung gefällt, der Niederschlag, bestehend aus Baryumcitrat, mit 95 %igem Alkohol 24 Stunden kalt digerirt, dann filtrirt und mit Alkohol von 65 % auf dem Filter gewaschen. Filter und Niederschlag werden nun nach einander im Platintiegel, unter Zusatz von konzentrirter Schwefelsäure verascht und das entstandene schwefelsaure Baryum gewogen; 3 Mol. Baryumsulfat entsprechen 2 Mol. wasserfreier Citronensäure.

Die technische Gewinnung der Citronensäure ist derjenigen der Weinsäure durchaus ähnlich; auch die Apparate entsprechen den dort beschriebenen in allen Theilen. Der Saft wird in den Zersetzungsbottichen nahe zum Sieden erhitzt und unter beständigem Rühren mit fein vertheilter Kreide versetzt, das ausfallende citronensaure Calcium für sich mit Schwefelsäure zerlegt und die nun in Lösung befindliche Citronensäure durch Eindampfen gewonnen. Bei einer gewissen Konzentration scheidet sich der gelöst gewesene Gyps ab, nach dessen Ent-

fernung durch Filtration das Eindampfen fortgesetzt wird, bis sich an der Oberfläche der Flüssigkeit eine feine Haut zeigt. Dann wird die Lösung in die Krystallisirgefässe geleitet, worin die Citronensäure auskrystallisirt. Die Mutterlauge wird zur Entfernung etwa vorhandenen Eisens, welches die weitere Krystallisation sehr stören würde, mit Ferrocyankalium versetzt, von dem ausfallenden Ferrocyaneisen abfiltrirt und von neuem eingedampft. Diese Operation wird mehrere Male wiederholt und die letzte Mutterlauge wieder neuem Citronensafte zugegeben.

Die rohe Citronensäure, die mehr oder minder gefärbt ist, muss zur weiteren Reinigung umkrystallisirt werden. Die heiss gesättigte Lösung wird zur Entfernung der Farbstoffe in bleiernen Trichtern durch Knochenkohle filtrirt und nun der Krystallisation überlassen, die in 4 Tagen beendigt ist. Zur Darstellung farbloser Citronensäure ist mehrmaliges Umkrystallisiren erforderlich.

In geringem Maasse wird auch aus dem Safte der Johannisbeeren nach gleicher Darstellungsweise Citronensäure gewonnen.

Eine synthetische Darstellungsweise der Citronensäure aus Zucker durch Gährung hat C. Wehmer (C. r. **117.** 332; Berl. Akad. **1893.** 519. D. R. P. 72957) gefunden. Derselbe versetzt eine 3 bis 30 % Zucker (Rohrzucker, Traubenzucker, Dextrin, Maltose oder analoge Kohlenhydrate) enthaltende Flüssigkeit nach Zusatz anorganischer Nährsalze durch den „Citronensäurepilz" in Gährung und erhält nach einer 8 bis 14 Tage bei Zimmertemperatur verlaufenden Reaktion eine Flüssigkeit, die 10 % und mehr an freier Citronensäure enthält.

Reine Citronensäure krystallisirt in rhombischen Prismen von stark sauerem Geschmack mit 1 Molekül Krystallwasser. Sie ist bei 15° in ⅔ und bei 100° in der Hälfte ihres Gewichts an Wasser löslich; in Alkohol ist sie schwer löslich. Die krystallisirte Säure schmilzt bei 100° und verliert dabei ihren Wassergehalt; wasserfrei schmilzt sie bei 153 bis 154°. Mit Kalkwasser in der Kälte gemischt, giebt die Säure keinen Niederschlag, wohl aber beim Aufkochen. Chlorbaryum giebt eine weisse Fällung, ebenso Bleizucker. Das sauere Kaliumsalz ist im Gegensatz zu dem der Weinsäure leicht löslich.

Gute Citronensäure des Handels muss die Eigenschaften der chemisch reinen Verbindung zeigen und namentlich frei von Weinsäure sein, durch deren Zusatz sie häufig verfälscht wird. Die Weinsäure wird dadurch erkannt, dass man zu einer Lösung der Citronensäure so viel Kalilauge setzt, dass noch stark saure Reaktion bleibt, und gut umrührt, worauf das schwer lösliche sauere weinsaure Kalium ausfällt.

Die Citronensäure findet hauptsächlich in der Färberei und in der Medizin Verwendung.

Von den Salzen der Citronensäure, die ebenfalls in der Medizin Anwendung finden, seien erwähnt das citronensaure Magnesium (Magnesium citricum), der Liquor Magnesii citrici, Magnesium citricum effervescens cum ferro und Magnesium boro-citricum.

Die deutsche Ein- und Ausfuhr an Citronensaft und Citronensäure betrug in den letzten Jahren:

1891		1892		1893		1894		1895		1896		
Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	
96,4	50	153,9	49,5	192	71,3	173,5	72,4	283,6	83,5	172,3	116,8	Tonnen.

Tannin.

Das Tannin (Gallusgerbsäure) ist ein (extramolekulares) Anhydrid der Gallussäure:

$$\begin{array}{l} C_6H_2(OH)_3CO \\ \qquad\qquad\qquad O \\ C_6H_2(OH)_2.CO_2H \end{array}$$

Dasselbe bildet den Typus für die Gerbstoffe, deren charakteristische Eigenschaft darin besteht, dass sie mit thierischer Haut eine unlösliche Verbindung (Leder) bilden. Das Tannin ist im Pflanzenreich weit verbreitet; die hauptsächlichsten Quellen für seine Darstellung bilden die verschiedenen Arten der Galläpfel (Gallen) und der Sumach. Gallen sind pathologische Konkretionen, die sich vorzugsweise auf Eichenarten entwickeln. Sie entstehen dadurch, dass Gallwespen (Cynips scutellaris und Cynips gallae tinctoriae) mit ihrem gezahnten

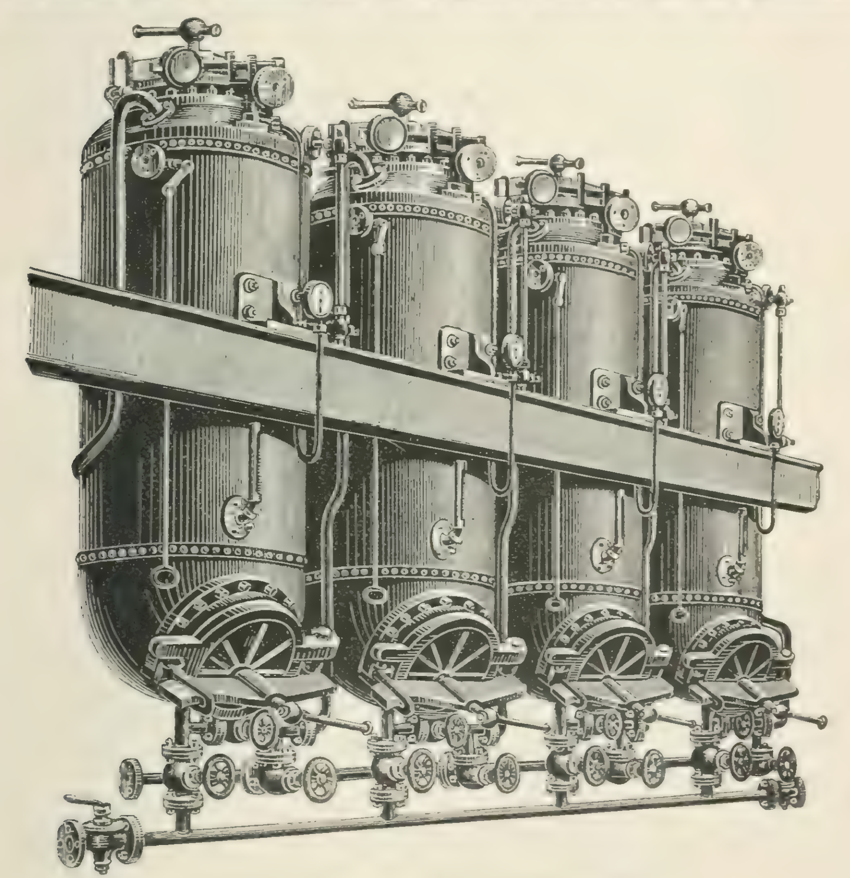


Fig. 328. Diffusionsapparat zur Gerbstoffextraktion.

Legestachel die Blattknospen oder Früchte anbohren und in die Oeffnung ihre befruchteten Eier legen. An diesen Stellen findet eine Saftanhäufung statt, und es entstehen Auswüchse, innerhalb deren sich aus den Eiern Larven und aus diesen die fertigen Insekten entwickeln, welche, die Wandungen ihres Gefängnisses durchbohrend, ausschlüpfen. Je nachdem die Einsammlung vor oder nach diesem Zeitpunkt geschieht, erhält man die undurchbohrten, geschlossenen schwarzen oder grünen, oder die durchbohrten braunen oder gelben Gallen. Im Handel unterscheidet man europäische, türkische und asiatische Gallen; letztere, namentlich die chinesischen und japanischen, bilden das Ausgangsprodukt für die Dar-

stellung der besten Handelsmarke, des Aether- oder Schaumtannins. Ausserdem kommen noch zwei Sorten vor, das Alkoholtannin und das Wassertannin; die Bezeichnung richtet sich nach dem angewandten Extraktionsmittel.

Zur Fabrikation von Schaumtannin werden die Gallen in Quetschmühlen der gewöhnlichen Art zerbrochen und dann in komplizirteren Zerkleinerungsmaschinen zu einem groben Pulver gemahlen. Der Gerbstoffgehalt wird in Diffusionsapparaten extrahirt, wie sie Fig. 328 nach der Konstruktion der Firma Volkmar, Hänig & Co. in Dresden darstellt. Das Arbeitsprinzip bei einer solchen Diffusionsbatterie ist das gleiche, wie es bei den Zuckersäften in grösstem Maassstabe angewendet wird; bezüglich dieses Punktes sei daher auf den Abschnitt „Zucker" verwiesen. Die von den Diffuseuren ablaufenden Laugen werden durch ein Filter geschickt, weil sie zur weiteren Behandlung völlig klar und „blank" sein müssen, dann wird ihnen der Tanningehalt durch Ausschütteln mit Aether entzogen. Am besten eignet sich hiezu der etwas wasser- und alkoholhaltige Aether, wie er bei der ersten Rektifikation von Rohäther entsteht. Aether und

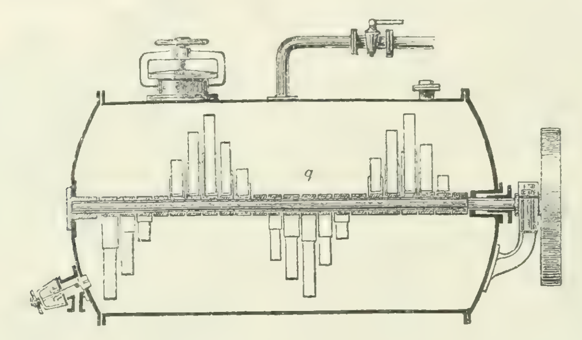


Fig. 329. Mischgefäss zum Ausschütteln des Tannins mit Aether.

Lauge werden in das durch Fig. 329 (nach Mierzinski) versinnlichte „Mischgefäss" gedrückt, das vollständig aus Kupfer bestehen muss. An der Welle *q* sitzen zahlreiche Arme, durch deren Rotation der Inhalt stets in Bewegung gehalten wird. Das Mannloch dient zum Reinigen des Apparats; durch das kurze Rohrstück am oberen Ende wird Lauge und Aether eingeführt, durch den unteren Hahn abgelassen. Nach guter Mischung wird der Inhalt in Absatzgefässe abgelassen, gewöhnliche, fassähnliche Behälter, in denen die Flüssigkeit 8 bis 10 Tage zu lagern hat. Während dieser Zeit scheidet sich eine dicke Schicht am Boden ab, die das Tannin enthält, darüber lagert sich eine dünnere Flüssigkeit, die Gerbsäure, Gallussäure, Essigsäure, Fette, Harze, Farbstoffe etc. gelöst enthält. Die untere Schicht wird sofort in Abdampfapparate abgelassen, wie sie Fig. 330 (nach Mierzinski) zeigt. Die Destillirblase hat einen Doppelboden und ist mit dem unteren Ablasshahn *a*, dem Einfüllrohr *b*, dem Lufthahn *c* und einem Thermometer *d* versehen. Sie steht mit dem Kühler *e* in Verbindnug, der seinerseits zu einer Vorlage *f* führt, die aus Glas besteht, um die Beobachtung des Destillationsverlaufes zu ermöglichen. Von hier geht der abdestillirte Aether in das eiserne Sammelgefäss *g*. Das in der Destillirblase zurückbleibende dickflüssige Tannin wird auf Zinkblechtafeln mittelst Pinseln

aufgestrichen und in den Trockenraum gebracht. Handelt es sich um die Darstellung anderer Tanninsorten, so lässt man die zähflüssige Masse auf grosse, rasch rotirende Cylinder fallen, von denen das fertige Präparat dann abgenommen und zerbrochen wird.

Zur Darstellung des Schaumtannins wird die auf den Zinkblechen getrocknete Masse durch kurzes Ueberleiten von Dampf aufgebläht:

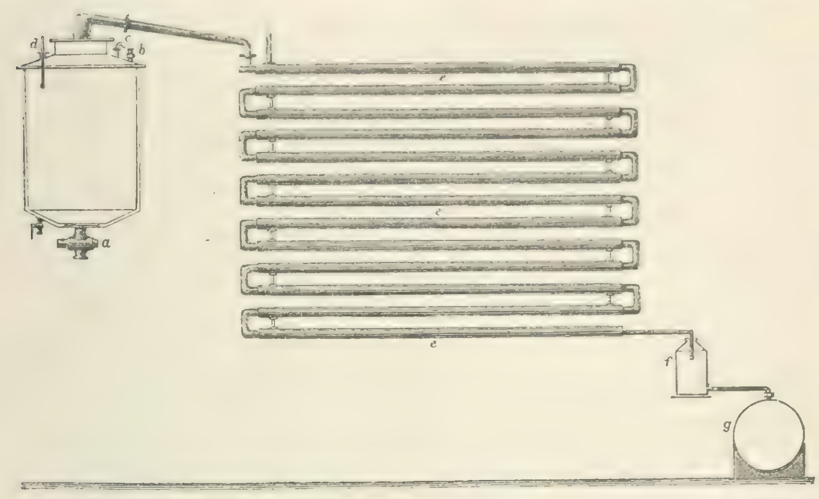


Fig. 330. Apparat zum Abdestilliren der ätherischen Tanninlösung.

sogleich nimmt das Präparat eine ausserordentlich helle Farbe an, wird sehr leicht und lässt sich mittelst eines Kupfermessers ohne Schwierigkeit vom Blech abstreifen. Die Operation wird in niedrigen eisernen

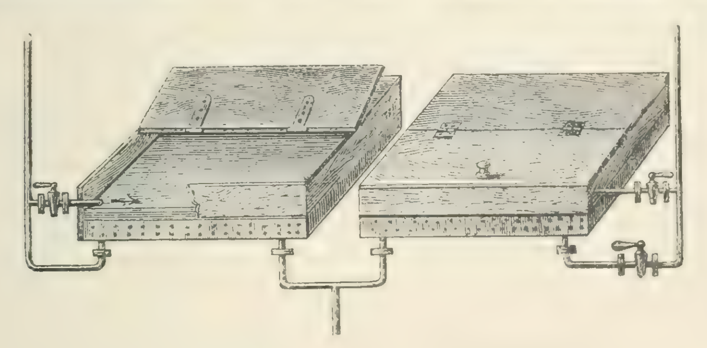


Fig. 331. Apparat zur Darstellung des Schaumtannins.

Kästen mit hölzernem Aufsatz vorgenommen, wie sie als Trockenkästen in den Kattunfabriken Anwendung finden (Fig. 331).

Das bei sorgfältiger Arbeit auf diese Weise hergestellte Tannin ist als fast rein zu betrachten und bildet eine helle, fast weisse, äusserst leichte Masse von glänzendem krystallinischem Aussehen, die sich rasch in allen Lösungsmitteln des Tannins löst und absolut harzfrei ist.

Wasser- und Alkoholtannin sind minder rein als Aethertannin.

Nach J. D. Riedel (D. R. P. 57634 [Gewinnung und Reinigung von Tannin]), enthalten die Rohstoffe 4 Gruppen von Körpern:

1. Harz, Wachs, Pflanzenfette, Chlorophyll;
2. Gerbsäure, Gallussäure;
3. andere in Wasser lösliche Substanzen, hauptsächlich Salze der Pflanzensäuren, Zucker, Extraktivstoffe;
4. Pflanzenfasern.

Das neue Verfahren zur Gewinnung von Tannin unterscheidet sich von den bisher angewandten dadurch, dass zunächst Lösungsmittel in Anwendung kommen, welche die Stoffe der Gruppe 1, nicht aber das Tannin lösen, und dass das darauf mit Wasser ausgelaugte Tannin von den unter 3. bezeichneten Verunreinigungen befreit wird. Zur Ausführung dieses Verfahrens wird zerkleinertes Material in geeigneten Gefässen der ununterbrochenen Extraktion mit geeigneten Lösungsmitteln unterworfen (absolutem Aether, Amylalkohol, Benzol, Chloroform, leichtem Harzöl, leichtem Kampheröl, leichtem und schwerem Petroleumbenzin, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Terpentinöl, leichten Braunkohlentheerölen). Nachdem das ausgelaugte Material von den Lösungsmitteln durch Erhitzen völlig befreit ist, wird dasselbe durch Perkolation mit destillirtem Wasser ausgezogen und die erhaltene dickflüssige Lösung durch Dialyse von der Gallussäure und den mit in Lösung gegangenen Stoffen der Gruppe 3, soweit dieselben krystallisiren, befreit. Durch die Behandlung mit Schwefelkohlenstoff oder den anderen genannten Lösungsmitteln für Stoffe der Gruppe 1 wird das Material aufgeschlossen, d. h. eine vollständige Extraktion mit Wasser vorbereitet und erleichtert. Die Dialyse ist möglichst zu beschleunigen, um das Uebergehen der Gerbsäure in Gallussäure zu verhindern. Das Tannin wird durch Eindampfen aus der dialysirten Lösung dargestellt. Aus dem Dialysationswasser können Gallussäure und Oxalsäure als Nebenprodukte gewonnen werden. Die durch blosse wässerige Extraktion erhaltenen Gallusextrakte, sowie die technischen Tannine lassen sich in gleicher Weise durch Dialyse in reine Produkte umwandeln.

Verwendung. Tannin dient hauptsächlich als Beize in der Färberei, zur Herstellung von Tinte, Pyrogallol, zum Klären von Bier und Wein und wird auch in der Medizin zuweilen als Adstringens angewandt.

Literatur. Dal Piaz, Die Verwerthung der Weinrückstände (Wien, Pest und Leipzig, 1877). — Mierzinski, Die Gerb- und Farbstoffextrakte (Wien, Pest und Leipzig, 1887).

E. Börnstein und A. Salomon.

Farbstoffe.

I. Mineralfarbstoffe.

Die Mineralfarbstoffe zerfallen in natürlich vorkommende und künstlich bereitete. Zu ersteren, den „Erdfarben“, gehören ausser den, in einer als Farbstoff direkt verwendbaren Form natürlich vorkommenden noch solche, die aus Erden oder Erzen durch einfache mechanische Operationen hergestellt werden, ferner Farbstoffe, die aus Abfallprodukten irgend einer Industrie gewonnen werden können. In der nachfolgenden Besprechung sind sie nach den ihnen eigenthümlichen Farben geordnet. Als „künstliche Mineralfarbstoffe“ folgen dann, nach den charakteristischen Elementen geordnet, die Farbstoffe, die durch komplizirtere Methoden aus den Rohmaterialien erhalten werden.

1. Erdfarben.

A. Weisse Erdfarben.

Die weissen Erdfarben werden nicht nur für sich allein als Malerfarben benutzt, sondern dienen auch dazu, andere Farben „aufzuhellen“, d. h. hellere Nuancen von gewissen Farben herzustellen. Die hauptsächlichsten sind:

1. Wienerweiss, $CaCO_3$, wird erhalten durch Löschen von sehr reinem gebranntem Kalk und Sättigung mit Kohlensäure durch längeres Lagern an der Luft. Ein vorzügliches Material bilden gebrannte Muschelschalen. Als Farbstoff findet das Wienerweiss seiner starken Basicität wegen nicht allzuhäufige Anwendung, mehr als Polirmittel (Wiener Kalk, Bologneser Kalk, Schlämmkreide).

2. Schwerspath, $BaSO_4$, findet sich in grossen Mengen in der Natur in Krystallen oder derben Massen von rein weisser bis gelbgrauer Farbe und dem spez. Gew. 4,3 bis 4,7. Dieses Material wird kaum für sich allein, vielmehr als Zusatz zu anderen Farben verwendet. Die Zubereitung des Schwerspaths für diese Zwecke besteht nur in einer Zerkleinerung durch Stampfen, Mahlen und Schlämmen zu feinem Pulver.

3. Talk (Magnesiumsilikat und Kieselsäurehydrat, $4MgSiO_3 + H_2SiO_3$), dient auch nur als Zusatz zu anderen Farben, um diese möglichst fein zu vertheilen.

4. Steatit oder Speckstein hat die gleiche Zusammensetzung wie Talk und wird wie dieser anderen Mineralfarben zugesetzt. Die Pastellstifte bestehen aus fein gemahlenem Speckstein und der betreffenden Mineralfarbe, die man zusammen mit Gummiwasser durchknetet und nach dem Trocknen zu dünnen Prismen oder Cylindern formt.

Auch Thon (Kaolin) und Kreide (Schlämmkreide) sind häufig gebrauchte weisse Erdfarben.

B. Gelbe Erdfarben.

Die gelben Erdfarben verdanken sämmtlich dem Eisenoxydhydrat ihre färbenden Eigenschaften und werden fast alle unter dem Namen „Ocker" zusammengefasst. Sie bestehen im Wesentlichen aus Thonerdesilikaten und Eisenoxydhydrat in wechselnden Mengenverhältnissen und sind meistens nach der Fundstätte bezeichnet.

Als Rohmaterialien für diese gelben Mineralfarben dienen neben den verschiedenen Varietäten des Brauneisensteins der Ocker (Ocher) oder die gelbe Sienaerde und die Gelberde. Die Sienaerde findet sich vielfach in der Natur, immer nur in kleineren Nestern und zwar je nach dem Gehalt an Eisenoxydhydrat in verschiedenen Farbenabstufungen. Die Gelberde kommt in derberen Massen vor und besteht wesentlich aus kieselsaurer Thonerde, Eisenoxyd und Wasser. Wegen seiner geringen Schönheit findet dieser Farbstoff zu feineren Malereien kaum Anwendung.

Die Verarbeitung des Rohmaterials beschränkt sich gewöhnlich auf ein Erhitzen der Sienaerde auf verschieden hohe Temperaturen. Dabei ändert sich die Farbe des Ockers mit steigender Hitze vom Gelbbraunen ins Rothe, bei andauerndem Erhitzen geht sie in Violett über, indem das braune Eisenoxydhydrat bei höherer Temperatur durch Abgabe von Wasser in rothes Eisenoxyd übergeführt wird, das bei starkem Glühen violett wird. Das Brennen geschieht auf einer Eisenplatte, die bis zur Rothgluth erhitzt ist. Die Erreichung eines bestimmten Farbentones erfordert viel Uebung, weil die Färbung sich nach dem Abkühlen ändert.

Die bekannteren natürlichen Ocker sind die römische Erde und die Terra di Siena, und, diesen durch seine Eigenschaften am nächsten stehend, der englische Ocker, welcher besonders in der Grafschaft Surrey gewonnen wird. Die Zahl der Handelsbezeichnungen ist so gross, dass sie nicht alle aufgezählt werden können; hier mögen folgende genügen: Eisenocker, Goldocker, Satinocker (Satinober), Grubenocker, Vitriolocker, Marsgelb, Chinesergelb, Kaisergelb, Chinagelb, Permanentgelb, Sienaerde, Umbra, italienische Erde, römische Erde u. s. w.

Die Schönheit und Dauerhaftigkeit der Ockerfarben hat zu ihrer künstlichen Bereitung Anlass gegeben. Als Ausgangsmaterial dafür dient der Eisenvitriol. Für minderwerthigen Ocker giebt man Kalkmilch zu einer Lösung von Eisenvitriol in Wasser, wäscht den aus Eisenoxydulhydrat und schwefelsaurem Kalk bestehenden schmutzig-

grünen Niederschlag durch öfteres Dekantiren aus und setzt ihn, in dünnen Schichten auf Bretter gestrichen, der Luft aus. Sehr bald nimmt die Masse durch Oxydation des Eisenoxydulhydrats zu Oxydhydrat eine gelbe bis braune Farbe an. Sobald das durch die ganze Masse gleichmässig geschehen ist, wird der Ocker getrocknet und zerrieben. Verschiedene Farbentöne erhält man durch mehr oder minder heftiges Glühen der fein gemahlenen Masse in flachen Pfannen. Zur Erzielung der besseren Ocker, die den natürlichen mindestens ebenbürtig sind, wird reiner krystallisirter Eisenvitriol in einer bestimmten Menge Wasser gelöst und durch allmäligen Zusatz von roher Salpetersäure in das Oxydsalz übergeführt. Aus dieser Lösung fällt man mit der berechneten Menge Kalkmilch das Eisenoxydhydrat aus und behandelt den Niederschlag in der oben beschriebenen Weise. Die so erhaltene Farbe hat einen dunkelen Ton und eignet sich zum Ersatz der braunen natürlichen Ocker; sie kann durch Brennen nicht nuancirt werden. Hellere Ocker, die auch zum Brennen geeigneter sind, erhält man durch Ausfällen des Eisenoxydhydrats auf weissem Thon.

Die besten künstlichen Ocker entstehen durch Ausfällen des Eisenoxydhydrats mit kohlensaurem Ammoniak. Das gebildete schwefelsaure Ammonium bleibt dabei in Lösung. Zweckmässig setzt man dem Eisenoxydhydrat etwas weissen Thon zu und kann dann durch Glühen jede gewünschte Nuance bereiten.

Bei gewissen chemischen Prozessen, die in grossartigstem Massstabe ausgeführt werden, erhält man aus Abfallprodukten Körper, die unter dem Namen „Ocker“ ebenfalls als Farbstoffe in den Handel kommen; sie bestehen im Wesentlichen aus basischen Eisenoxydsalzen, Eisenoxyd mit wechselnden Mengen von Schwefelsäure. Solche Ocker sind der Vitriolocker und der Alaunschlamm.

Vitriolocker ist der gelbbraune Schlamm, welcher sich beim Abdampfen der rohen Lösungen von Eisenvitriol bei dessen Herstellung aus Schwefelkies in den Pfannen abscheidet und dort den Namen Vitriolschmand führt. Die Zusammensetzung dieses Schlamms schwankt zwischen folgenden Grenzen:

Eisenoxyd	65—70 %
Schwefelsäure	14—16
Wasser	13—16

Durch Glühen dieses Schlammes hat man ziemlich brauchbare Farben herstellen können.

Der Alaunschlamm bildet sich beim Eindampfen der rohen Alaunlaugen. Auch aus ihm können durch Brennen Farben bereitet werden, die, weil sie mehr roth gefärbte Nuancen ergeben, unten näher besprochen werden sollen.

C. Rothe Erdfarben.

Wenn man von den geringen Mengen des natürlich vorkommenden Zinnobers absieht, bleibt als Rohmaterial für fast alle rothen Erdfarben nur der Rotheisenstein in seinen verschiedenen Modifikationen, als Hämatit, Blutstein, Eisenglanz, rother Glaskopf, Röthel u. s. w.; auch der Bolus ist eine rothe Erdfarbe. Ausserdem werden grosse

Mengen rother Erdfarben durch Brennen von eisenoxydhydrathaltigen Materialien erhalten (s. gelbe Erdfarben) und dann aus Nebenprodukten gewisser Fabrikationen, dem Vitriolocker, dem Alaunschlamm und dem „Caput mortuum“ oder Colcothar, welches bei der Darstellung der rauchenden Schwefelsäure aus Eisenvitriol abfällt.

Natürlich vorkommendes Eisenoxyd. Als Farbstoff sind ohne weitere Bearbeitung verwendbar:

Eisenglanz.

Hämatit (Blutstein, rother Glaskopf), der grossen (zwischen 3 und 5 liegenden) Härte wegen nur wenig als Farbmaterial in Anwendung. Die Kosten des Zerkleinerns wiegt der Werth des Produktes nicht auf.

Röthel, feinerdiges Eisenoxyd, gewöhnlich verunreinigt durch Thon, Kalk und Quarzsand. Zur Werthbestimmung desselben

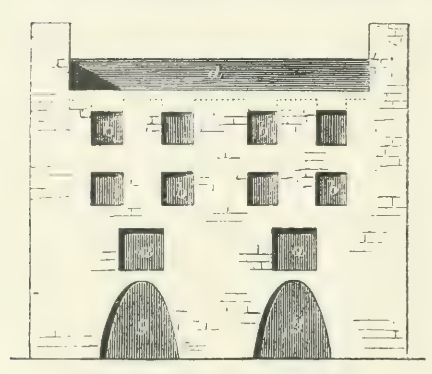


Fig. 332. Alaunschlammglühofen. Ansicht.

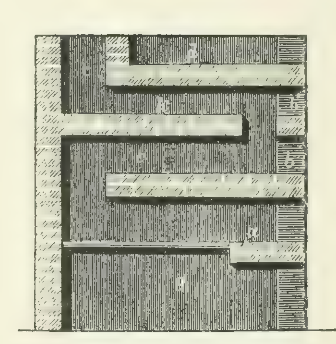


Fig. 333. Alaunschlammglühofen. Durchschnitt.

erhitzt man 100 g des Materials bis zur Gewichtskonstanz auf 120 °; der Gewichtsverlust giebt den Wassergehalt an. Der Rückstand wird mehrere Tage mit Essigsäure digerirt, wobei die Karbonate in Lösung gehen während das Eisenoxyd unverändert bleibt. Dieses wird gewaschen, getrocknet und gewogen.

Bolus, ein Silikat von Thonerde und Eisenoxyd mit Wasser, erdige Massen, die so lange mit Wasser gewaschen werden, bis sich dieses nicht mehr färbt. In der Ruhe setzt sich der Bolus als feines Pulver am Boden der Gefässe ab.

Gebrannte rothe Farben werden, wie oben erwähnt, aus eisenoxydhydrathaltigen Materialien durch Glühen erhalten, daher aus allen gelben Ockern, wenn man sie glüht bis das Eisenoxydhydrat in Eisenoxyd umgewandelt ist.

Der Eisenschlamm der Alaunwerke wird zunächst einem Schlämmprozess unterworfen in der Weise, dass er mit Wasser gut durchgerührt und bei fortwährender Thätigkeit des Rührwerks in ein Gerinne geleitet wird, an dessen Seitenwänden sich in gewissen Abständen Oeffnungen befinden. Die schwereren Schlammtheile gehen durch die ersten Oeffnungen in die darunter gestellten Auffanggefässe, die feineren werden bis zu den letzten Oeffnungen fortgeschwemmt

und liefern bessere Farben. Der Schlamm wird nach dem Absitzen in dünnen Schichten auf Bretter aufgetragen, getrocknet und in Flammöfen geglüht, wie ein solcher durch Fig. 332 in der Ansicht, durch Fig. 333 im Schnitt (nach Bersch) veranschaulicht wird. Bei *a* ist die Feuerung, *g* dient als Aschenfall, *b*, *b'* sind Oeffnungen zur Beschickung des Ofens, *c*, *k*, *d* über einander befindliche Gewölbe, deren oberstes die niedrigste Temperatur hat. Auf diese Weise kann man durch einmaliges Glühen Farbstoffe von verschiedenen Nuancen erhalten.

Caput mortuum (Engelroth, Englischroth, Colcothar), der in den Destillationsgefässen von der Darstellung der rauchenden Schwefelsäure hinterbleibende rothe Rückstand, besteht hauptsächlich aus Eisenoxyd und basisch schwefelsaurem Eisenoxyd. Er gelangte früher ohne weitere Verarbeitung als minderwerthiger rother Farbstoff in den Handel und liefert erst in neuerer Zeit durch geeignete Behandlung sehr werthvolle und geschätzte Präparate. Diese Behandlung besteht darin, dass man das Material unter Zusatz von etwa 6 % Kochsalz mehrere Stunden lang der Rothglühhitze aussetzt. Welche Rolle das Kochsalz hiebei spielt, ob es nur die Temperatur während des Glühens in gewissen Grenzen hält oder chemisch eingreift und das basisch schwefelsauere Eisen in reines Eisenoxyd umwandelt, ist noch nicht aufgeklärt. Man glüht in thönernen Röhren, deren etwa 60 in einem Galeerenofen eingemauert sind. Die Röhren werden nach der Beschickung mit eisernen Platten verschlossen, so dass die Abkühlung möglichst ohne Luftzutritt vor sich geht; das soll die Schönheit der Farbe wesentlich befördern und das Produkt indifferenter gegen chemische Einflüsse machen. Es ist gelungen, durch Einhaltung verschiedener Temperaturen alle Nuancen herzustellen, die zwischen dem reinen Eisenroth und Violett liegen.

Handelsbezeichnungen für rothe Erdfarben sind: Englischroth, Engelroth, Pompejanerroth, Persischroth, Indischroth, Berlinerroth, Neapelroth, Nürnbergerroth, Polirroth, Chemischroth, Colcothar, Crocus Martis, Eisensafran, Caput mortuum, Indianerroth, Röthel u. s. w.

D. Braune Erdfarben.

Die braunen Erdfarben schliessen sich ihrer chemischen Beschaffenheit nach innig an die gelben und rothen an; ihr färbendes Prinzip ist in den meisten Fällen Eisenoxydhydrat, einige bestehen aus organischen Stoffen, den Zersetzungsprodukten von Pflanzen, denen anorganische Bestandtheile beigemengt sind.

Eisenoxydhydrathaltige braune Erdfarben finden sich vielfach in der Natur, ein bevorzugtes Vorkommen ist das in der Nähe von Siena, von dem der am meisten geschätzte Farbstoff seinen Namen erhalten hat.

Terra di Siena besteht im Wesentlichen aus Eisenoxydhydrat, dem wechselnde Mengen von Sand, Thon und Eisenoxyd beigemengt sind. Vielfach wird die Erde ohne weitere Zubereitung als Farbstoff benutzt, häufig aber auch zur Erhöhung des Tones gebrannt; je stärker das Brennen, desto mehr nähert sich der Farbton dem Roth. Auch künstliche Terra di Siena wird durch Bereitung von Eisenoxydhydrat aus Eisenvitriol dargestellt, in gleicher Weise wie dies bei den gelben Erdfarben beschrieben wurde. Für die verschiedenen Nuancen sind eine Reihe von Handelsbezeichnungen im Gebrauch, die aber ganz willkürlich sind und häufig arge Verwirrung herbeiführen; die bekann-

testen sind: Sienaerde, gebrannte Sienaerde, sienische Erde, Satinober (eig. Satinocker), Siena, Mahagonibraun, Van Dyck-Braun u. a. m.

Echte Umbra besteht aus einem Doppelsilikat von kieselsaurem Eisenoxyd und kieselsaurem Manganoxyd in Verbindung mit Wasser; häufig ist auch Thonerde an Stelle eines der Metalloxyde vorhanden. Sie findet sich als feinerdige Masse auf Cypern, Sicilien und in der Türkei von besonders guter Beschaffenheit und wird ohne weitere Zubereitung als Farbstoff verwendet; durch Brennen kann man wohl Nuancen bereiten, die ins Roth übergehen, aber nur sehr selten wird die Umbra gebrannt, weil gerade der braune Ton an ihr geschätzt wird.

Kölnische Umbra ist ein organisch-vegetabilisches Material, im Wesentlichen erdige Braunkohle, die nur einem Schlämmprozess unterzogen wird, um einen geschätzten Farbstoff zu liefern. Die Masse kommt in würfelförmigen Stücken in den Handel und führt dann die Namen: Kölnische Umbra, Kölnererde, Kasselerbraun, Spanischbraun, Mahagonibraun, Kesselbraun u. a. m.

Asphaltbraun besteht aus höheren Kohlenwasserstoffverbindungen, eine natürlich vorkommende braune bis schwarze, theerige Masse, die ohne weitere Bearbeitung als Malerfarbe dient. Berühmte Fundstätten sind das Tote Meer und der Asphaltsee auf Trinidad, wo der Asphalt in gewaltiger Menge vorhanden ist und regelrecht gewonnen wird. Er ist in Terpentinöl leicht löslich und giebt, in dünnen Schichten aufgetragen, schön braune Töne.

E. Grüne Erdfarben.

Von den grün gefärbten Materialien haben nur zwei für die Gewinnung von Erdfarben einige Bedeutung, die Grünerde und das Berggrün.

Die Grünerde ist ein Zersetzungsprodukt des Augites, dessen Krystallform sie noch häufig bewahrt. Ein altes und bekanntes Vorkommen befindet sich in der Nähe des Gardasees, die Zubereitung der hier gefundenen Erde erfolgt in Verona; deshalb führt dieser Farbstoff, auch wenn er von anderen Fundstätten herrührt, häufig die Handelsbezeichnung: „Veronesergrün". Das färbende Prinzip ist kieselsaüres Eisenoxydul, verunreinigt durch andere Verbindungen, welche die hellere und dunklere Farbe des ganzen Minerals hervorrufen. Folgende von Bersch mitgetheilten Analysen zeigen die Zusammensetzung verschiedener Grünerden:

	Fundstätten		
	Kaaden in Böhmen %	Giants-Causeway (England) %	Grünerde von Verona %
Kieselsäure	41	56,4	51
Thonerde	3	2,1	—
Eisenoxydul	23	5,1	21
Eisenoxyd	—	14,1	—
Kalk	8	—	—
Magnesia	2	5,9	6
Kali	3	8,8	6
Kohlensäure	19	—	—
Wasser	—	6,8	7
Natron	—	—	2

In Folge ihres Gehalts an Eisenoxydul nimmt die rohe Grünerde bei längerem Verweilen an der Luft bald durch Oxydation eine unschöne braune Farbe an. Durch Digeriren mit verdünnter Salzsäure, die alle diese Beimischungen löst, wird diesem Uebelstande abgeholfen. Nach gutem Auswaschen mit Wasser wird die Grünerde geschlämmt und ist nach dem Trocknen zur Verwendung bereit. Die Farbe besitzt grosse Beständigkeit und ist deshalb sehr geschätzt.

Ausser dieser natürlichen Grünerde kommt noch ein künstliches Produkt in den Handel, das aber nur den Namen mit dem echten Farbstoff gemein hat. Diese künstliche Grünerde, auch grüner Ocker genannt, wird erhalten, wenn man den gemeinen gelben Ocker mit Wasser zu einem dünnen Brei anrührt, 2 % Salzsäure zusetzt und nach einigen Tagen eine Lösung von 2 Thln. gelbem Blutlaugensalz zufügt. Schliesslich wird so lange Eisenvitriollösung zugesetzt, als noch ein Niederschlag entsteht; dieser liefert nach dem Auswaschen und Trocknen einen der Grünerde ähnlichen Farbstoff, der aber wegen seines Gehalts an Berlinerblau an Haltbarkeit mit jener nicht wetteifern kann.

Das Berggrün, Malachit, von der chemischen Zusammensetzung $CuCO_3 + Cu(OH)_2$, wird als Farbmittel nur wenig angewendet, weil das Mineral seiner grossen Härte wegen der mechanischen Aufbereitung grosse Schwierigkeiten in den Weg legt und als Material für die Darstellung des Kupfers besser verwerthbar ist. Ausserdem findet der Bodensatz der Grubenwässer in den Kupferbergwerken als grüner Farbstoff Anwendung. Die grössten Mengen Berggrün werden künstlich auf eine unten zu beschreibende Weise hergestellt.

Das Berggrün ist wegen seiner Empfindlichkeit gegen Schwefelwasserstoff ein nicht besonders geschätzter Farbstoff.

Einige Handelsbezeichnungen für die grünen Erdfarben sind: für die Grünerde Veronesergrün, Seladongrün, Veronesererde, Steingrün, böhmische Erde, cyprische Erde, Tirolergrün, Permanentgrün, grüner Ocker etc.; für das Berggrün: Malachitgrün, Kupfergrün, Mineralgrün, Tirolergrün, ungarisches Grün, Schiefergrün, Braunschweigergrün etc.

F. Blaue Erdfarben.

Zwei Mineralien haben für die Bereitung blauer Erdfarben einige Bedeutung, aber auch nur in geringem Grade, weil die künstlichen blauen Farbstoffe die Erdfarben an Schönheit weit übertreffen. Es sind:

Kupferlasur (Bergblau), $2CuCO_3$, $Cu(OH)_2$, die aber ihrer Härte wegen (zwischen 3,5 und 4) der Zerkleinerung grosse Schwierigkeit bereitet, und

Vivianit, im Wesentlichen phosphorsaures Eisenoxydul. Gemahlen, geschlämmt und getrocknet giebt er eine grobe Anstrichfarbe, die sich durch ziemlich grosse Haltbarkeit auszeichnet.

Handelsbezeichnungen sind für das Bergblau: Lasurblau, Azurblau, Mineralblau, Kupferblau, Hamburgerblau, Englischblau u. s. f.; für den Vivianit: Blauer Ocker, Blauerde, Eisenblau, natürliches Berlinerblau.

G. Schwarze Erdfarben.

Schwarze, natürlich vorkommende Farbstoffe sind der Graphit und die schwarze Kreide.

Graphit ist wesentlich Kohlenstoff mit wechselnden Beimengungen von Eisenoxyd, Kieselsäure, Magnesia, Erden und Alkalien. Hauptfundstätten sind Sibirien, England, Bayern; neuerdings ist auch amerikanischer Graphit zur Anerkennung gelangt. Als Färbemittel findet er wohl nur bei der Fabrikation von Bleistiften Verwendung.

Schwarze Kreide, Schieferschwarz, spanische Kreide, Zeichenschiefer ist keine Kreide im chemischen Sinne, sondern besteht aus Thonschiefer von wechselnden Farbenabstufungen und wechselnder Reinheit. Sehr reines Material von tief schwarzer Farbe, wie es namentlich in Spanien gefunden wird, kann nach dem Zerkleinern und Mahlen sofort als Farbstoff benutzt werden; weniger reines Naturprodukt muss zur Reinigung einem ziemlich kostspieligen Schlämmprozess unterzogen werden, der jetzt wohl kaum noch ausgeführt wird, weil man im Stande ist, ein künstliches Produkt von derselben Güte bedeutend billiger herzustellen. Zur Darstellung dieses künstlichen Produkts wird weisse Kreide oder weisser Thon entweder mit Kienruss gemischt und das Gemenge mit Leimwasser zu einer völlig homogenen Masse durchgerührt oder mit einem dunkelen organischen Farbstoff vermengt. Zu diesem Zwecke wird wohl stets Blauholzabsud verwandt, dem so viel Eisenvitriol oder Kaliumchromat zugesetzt wird, dass die Flüssigkeit tief schwarz gefärbt wird. Diese Flüssigkeit wird mit der Kreide zu einem homogenen Teige verrührt und dieser zu Prismen und Stäbchen geformt.

2. Künstliche Mineralfarben.

Baryumfarben.

Permanentweiss, auch Barytweiss, Schneeweiss, Mineralweiss, Neuweiss, $BaSO_4$. Das Rohmaterial für die künstliche Darstellung des Permanentweiss ist der Schwerspath und in geringerem Maasse der Witherit (Baryumkarbonat, $BaCO_3$). Der Schwerspath wird zu einem sehr feinen Pulver gemahlen, durch Glühen mit Kohle zu Schwefelbaryum reduzirt und dieses durch Behandlung mit Salzsäure in Chlorbaryum übergeführt. Letzteres wird in Wasser gelöst und aus der Lösung das Baryumsulfat mit verdünnter Schwefelsäure kalt ausgefällt. Durch das kalte Ausfällen wird zwar die Filtration erschwert, aber das Produkt erhält durch die feinere Vertheilung eine grössere Deckkraft. Man giebt der Chlorbaryumlösung eine solche Konzentration, dass ihr spez. Gew. 1,1981 ist; in diesem Falle erreicht die durch die Zersetzung entstehende Salzsäure eine Konzentration, die sie zur weiteren Verwendung brauchbar macht (etwa 1,0431). Auf eine möglichste Reinheit des zur Lösung des Chlorbaryums dienenden Wassers ist besonders zu achten, weil sonst das ausfallende Baryumsulfat nicht absolut rein weiss wird. Das durch die Kohlensäure des Wassers etwa gefällte Baryumkarbonat wird durch einen kleinen Zusatz von Salzsäure gelöst.

Nach Meissner (bei Bersch) erhält man ein zu Oelfarben besonders geeignetes Permanentweiss, wenn man die Chlorbaryumlösung statt mit freier Schwefelsäure mit einem Sulfat behandelt, den Niederschlag nach dem Trocknen in einer Muffel schnell erhitzt und in kaltes Wasser wirft.

Bei Anwendung von Witherit stellt man durch Salzsäure zunächst Chlorbaryum dar, das dann, wie oben angegeben, weiter behandelt wird.

Das Permanentweiss ist der beständigste aller Farbstoffe; es findet deshalb immer weitere Verbreitung und scheint berufen, das Bleiweiss, dessen Herstellungskosten etwa doppelt so gross sind, allmälig zu verdrängen. Bisher hat das Permanentweiss namentlich in der Buntpapier- und Tapeten-Industrie seine hauptsächlichste Anwendung gefunden, ausserdem in Mischung mit anderen Mineralfarben zur Hervorbringung hellerer Töne.

In den Handel kommt Permanentweiss meist in Form eines konsistenten Teiges, weil es im Zustande völliger Trockenheit einen grossen Theil seiner Deckkraft und die Fähigkeit verliert, sich mit Oel oder Firniss zu einem homogenen Brei verreiben zu lassen.

Barytgelb, Ultramaringelb, auch Chromgelb, $BaCrO_4$, wird erhalten durch Fällen einer Baryumsalzlösung (gewöhnlich Chlor-

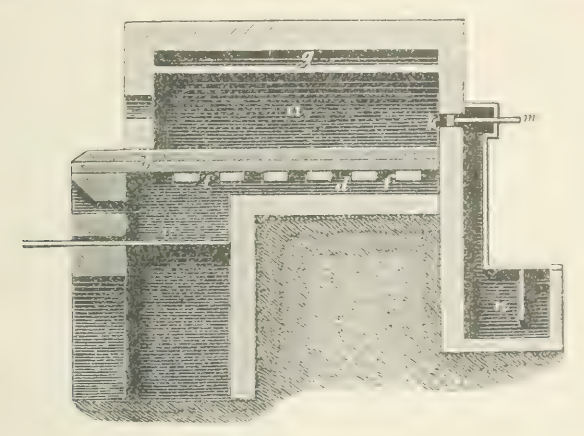


Fig. 334. Mercier's Muffelofen.

baryum) mit gelbem Kaliumchromat in Siedehitze als feiner Niederschlag von hellgelber Farbe, der sehr luftbeständig ist. Von starken Säuren und Basen wird es angegriffen, durch sehr langes und heftiges Glühen in Barytgrün verwandelt.

Bleifarben.

Massicot, auch Silberglätte, Goldglätte ist amorphes Bleioxyd PbO; es wird durch Erhitzen von Bleikarbonat oder Bleinitrat erhalten, meist aber durch Erhitzen von geschmolzenem Blei auf einem Flammofen bei einer Temperatur, bei der das entstandene Oxyd selbst noch nicht schmilzt. Es hat eine gelbe, aber nicht besonders lebhafte Färbung, so dass es als Farbstoff nur selten Anwendung findet.

Bleiglätte ist das krystallinische Bleioxyd; es wird beim Abtreiben des silberhaltigen Bleis gewonnen (s. Bd. II). In der hohen Temperatur schmilzt die Glätte und fliesst durch die Glättgasse ab. Nach dem Mahlen, Schlämmen und Trocknen kommt sie je nach dem Farbenton als Silber- oder Goldglätte in den Handel. Das Bleioxyd

ist in verdünnten Säuren und Alkalien löslich, unlöslich in kohlensauren Alkalien.

Mennige, Minium, Pb_3O_4, wird durch Erhitzen von Massicot oder leicht zersetzbarer Bleisalze erhalten. Das Massicot wird durch vorsichtiges Erhitzen, so dass die Masse nie ins Schmelzen geräth, in Mennige übergeführt. Man arbeitet in Flammöfen oder in Muffelöfen, letztere, von Mercier (D. 203. 29) empfohlen, zeigen folgende Einrichtung (Fig. 334): *a* ist die Muffel, 2,5 m lang, 2 m breit, ihre Sohle liegt auf einer Eisenplatte *b*. Der darunter hinlaufende Kanal *d* von 20 cm Höhe ist durch eine Zunge getheilt und hat an jedem Ende zwei Roste *e* von 70 cm Länge und Breite. Die von der Feuerung gelieferten Gase ziehen aus den beiden Längskanälen in Seitenkanäle *f*, umkreisen die Muffel und vereinigen sich in dem Raume *g*. Die Züge *k* an der Hinterwand der Muffel sind mit Registern *m* versehen, um den Luftzug in der Muffel genau reguliren zu können. *n* ist eine Kammer zur Ansammelung des vom Luftzuge fortgerissenen Oxydstaubes.

Die beste Sorte Mennige (Orangemennige, Mineralorange, Goldsatinnober, Saturnzinnober, Pariser Mennige) wird aus Bleiweiss oder auch aus salpetrigsaurem Bleioxyd dargestellt und zwar durch Erhitzen bei oxydirender Flamme in schwacher Rothgluth. Auch aus Bleisulfat ist beim Erhitzen mit Natronsalpeter und Soda Mennige dargestellt worden.

Die Mennige ist ein lebhaft roth gefärbtes Pulver, das als Farbstoff viel verbraucht wird.

Bleiweiss, Schieferweiss, Schneeweiss, Silberweiss, Kremserweiss, Kremnitzerweiss, Berlinerweiss, Venetianerweiss, Holländerweiss, Hamburgerweiss, bas. Bleikarbonat, $2PbCO_3 + Pb(OH)_2$.

Zur Fabrikation dieses wichtigen Farbstoffes bedient man sich verschiedener Methoden, die folgende charakteristische Unterschiede zeigen. Nach dem holländischen und deutschen Verfahren wird metallisches Blei in Bleiacetat umgewandelt und dieses durch Kohlensäure zersetzt; nach dem französischen Verfahren wird basisches Bleiacetat mit Kohlensäure zersetzt und nach dem englischen Verfahren Bleiglätte mit Bleizucker (neutralem Bleiacetat) befeuchtet der Einwirkung von Kohlensäure ausgesetzt.

a) Holländisches Verfahren. Dünn gegossene (2 bis 3 mm starke) Bleiplatten werden in Streifen von 5 bis 6 cm Höhe zerschnitten, spiralförmig aufgerollt und in die sogen. Calcinirtöpfe gesetzt (Fig. 335), d. s. innen glasirte Thontöpfe, die in gewisser Höhe vom Boden einen vorspringenden Ring oder drei Ansätze besitzen. Die Töpfe werden vor dem Einsetzen der Bleispiralen mit je etwa 1/4 l gewöhnlichen Essigs gefüllt, mit einer oder mehreren Bleiplatten zugedeckt und reihenweise in Pferdedünger eingegraben. Diese Düngerhaufen heissen „Loogen". Eine Looge von 4 bis 5 m Länge, 3 1/2 m Breite und 6 bis 7 m Höhe enthält etwa 6000 bis 8000 Töpfe von je 1 l Inhalt mit 9000 bis 11 000 kg Blei. Häufig wird anstatt der Dünger auch gebrauchte Gerberlohe angewandt. Durch die Gäh-

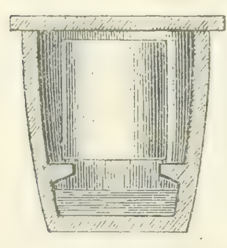


Fig. 335. Bleiweisstopf.

rung der Dünger oder der Lohe wird Wärme erzeugt, welche die Essigsäure zum Verdampfen bringt; hiedurch, unter Mitwirkung des Sauerstoffs, entsteht basisches Bleiacetat $(CH_3CO_2)_2Pb + 2Pb(OH)_2$, welches durch die bei der Gährung ebenfalls auftretende Kohlensäure in Bleikarbonat und neutrales Bleiacetat zerlegt wird. Zum Loslösen des gebildeten Bleiweisses von dem unveränderten Blei benutzt man wegen der Giftigkeit des Präparates mechanische Vorrichtungen, z. B. die in Fig. 336 (nach Bersch) dargestellte, deren Konstruktion von Horn herrührt. In einer Trommel befindet sich eine mit Armen *c* versehene Welle *b*. Die an den Armen angebrachten Zähne *e* reichen bis nahe an die untere Wölbung der Trommel, stehen aber von der oberen etwas weiter ab, so dass die emporgehobenen Bleistücke wieder hinabfallen können. Die Massen werden durch den Trichter *t* eingetragen. In Folge der Umdrehung der Welle wird das Bleiweiss von den Bleistücken abgelöst und durch das Wasser fortgeführt, welches durch den

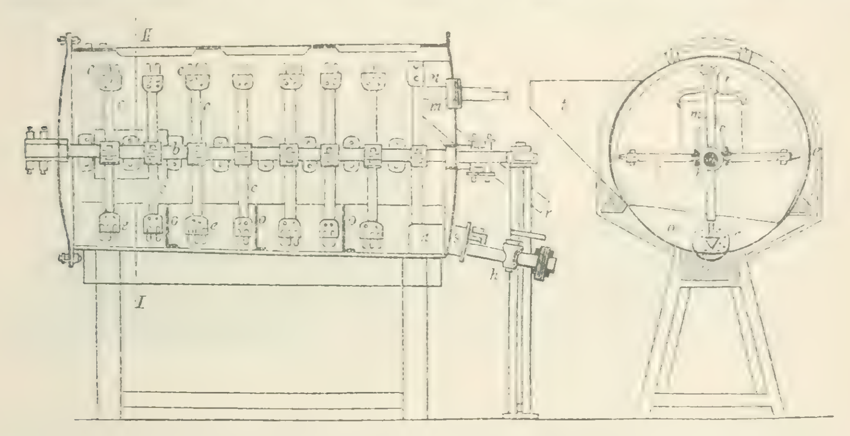


Fig. 336. Horn's Apparat zur Bleiweissgewinnung.

mit einem Siebe *s* versehenen Hahn *h* in den Schlämmbottich gelangt. Die nach vorne geschobenen Bleistücke, deren zu rasches Vorwärtsgleiten die Stege *o* verhindern, werden von den siebartig durchlöcherten Schaufeln *n* erfasst, über den Trichter *m* gehoben und durch *r* aus dem Apparat entfernt. Das Bleiweiss wird nun zwischen Mahlsteinen trocken oder nass gemahlen. Das Nassmahlen wird, je nachdem man hartes oder weiches Bleiweiss fabriziren will, nach zweierlei Methoden ausgeführt. Für hartes Bleiweiss wird das noch unveränderte Bleiacetat nicht ausgewaschen, was beim weichen Bleiweiss geschehen muss. Hartes Bleiweiss bildet dichte, schwere und feste Massen von reinstem Weiss, weiches ist ein sehr zartes, schweres Pulver.

b) Deutsches oder Kammerverfahren. In Holzkästen oder gemauerten Kammern sind Bleiplatten aufgehängt, diese werden durch eingeleitete Essigsäuredämpfe in basisches Bleiacetat umgewandelt und hieraus durch Einleiten von Kohlensäure aus Heizgasen Bleiweiss dargestellt. In neuerer Zeit werden die anzuwendenden Mengen der Dämpfe und Gase vorher durch Gasuhren gemessen, so dass die Fabrikation des Bleiweisses heute durchaus rationell betrieben wird.

Fig. 337 zeigt einen von Major konstruirten Apparat (D. **195**. 271). *A* und *B* sind Kammern mit rostartig durchbrochenen Querwänden, auf welchen das Blei liegt, *C* ein mit Holzkohlen gefüllter und mit Ventilatorwind gespeister Ofen, aus welchem die Verbrennungsprodukte unter dem Dampfkessel *D* hinströmen, durch ein Ventil *a* regulirbar, den mit Essig gefüllten Kessel *E* erhitzen und dann durch den mit Ventil versehenen Kanal *b* in die Kammern *A* und *B* gelangen, oder auch vor denselben in den Schornstein *d* entlassen werden können, während sie sonst nach Abgabe der Kohlensäure an das Bleioxyd zur Esse *e* ziehen. *f* ist ein Dampfrohr zur Zuführung von Dampf durch *g* in den Kessel *E* und in die Kammern *A* und *B*, sowohl zur Heizung derselben, als auch zur Beschaffung der nöthigen Feuchtigkeit; *h* Trichterrohr am Kessel *E*; *k* Rohr zum Abführen der Essigdämpfe in die Kammern. Nach dem Einsetzen der Bleiplatten werden die Kammern geschlossen, die Temperatur auf 50 bis 60° gebracht und 10 bis 12 Stunden lang Wasserdampf und Essigsäure, und dann bei einer Temperatur

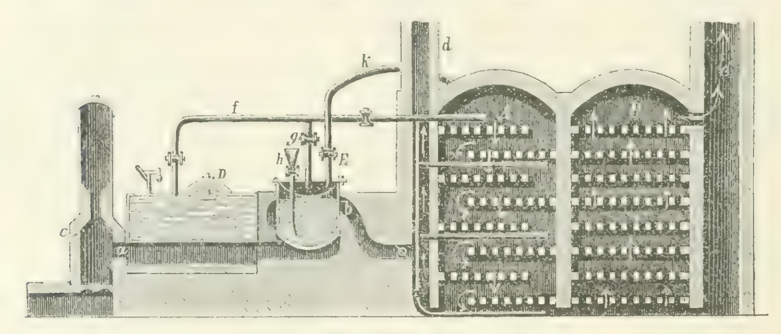


Fig. 337. Major's Bleiweissapparat.

von 60° Kohlensäure eingeleitet. Das so gebildete Bleiweiss kann von seinem Gehalt an Bleiacetat durch Waschen befreit werden, aber auch durch Einleiten von Ammoniakgas in die Kammern, wobei essigsaures Ammonium entsteht, das dann durch überhitzten Wasserdampf ausgetrieben wird.

c) Französisches Verfahren. Nach Thénard (Traité de chim. 3. éd. 3. 158; D. **14**. 337) wird Bleiglätte unter Bildung von basisch essigsaurem Blei in Essigsäure gelöst und das Salz durch reine Kohlensäure zersetzt. Es fällt Bleiweiss, während neutrales essigsaures Blei in Lösung bleibt. Dies mit Bleiglätte behandelt, giebt wieder basisches Bleiacetat, das von neuem in Bleiweiss umgewandelt wird. Bei dem von Thénard in Clichy bei Paris benutzten Apparat (Fig. 338) ist *A* eine Holzkufe mit Rührwerk *BC* zur Herstellung der Lösung von basisch essigsaurem Blei. Die Lösung fliesst durch Hahn *a* in das Klärgefäss *E*, in welchem sich die unlöslichen Stoffe (Blei, Kupfer u. s. w.) absetzen, von hier gelangt sie in das Zersetzungsgefäss, eine grosse flache Kufe von etwa 10 000 l Inhalt, durch deren Deckel 800 Röhren 32 cm weit in die Flüssigkeit eintauchen. Die in dem Ofen *G* erzeugte und in *P* gewaschene Kohlensäure wird durch diese Röhren in die Lösung geleitet. Nach etwa 12 Stunden ist die Zersetzung beendet, der Kohlensäurezufluss wird abgestellt und der Apparat

so lange ruhig stehen gelassen, bis sich das Bleiweiss vollkommen abgesetzt hat. Die darüber stehende Flüssigkeit, neutrales Bleiacetat, wird in den Behälter *i* abgelassen und mittelst Pumpe *R* in das Lösungsgefäss *A* gedrückt. Das abgelagerte Bleiweiss, ein ziemlich dicker Schlamm, wird in das Gefäss *O* gebracht, dort mehrere Male gewaschen und dann in der üblichen Weise weiter verarbeitet. In das Lösungsgefäss *A* wird neue Bleiglätte gegeben, worauf der Prozess von neuem beginnt.

Eine Fabrik am Laacher See benutzt die aus dem Boden entweichende Kohlensäure zur Zersetzung des basischen Bleiacetats; auch die bei der Gährung des Mostes, der Branntweinmaische sich entwickelnde Kohlensäure dient vielfach demselben Zwecke.

d) Englisches Verfahren. Dieses Verfahren kommt immer mehr ausser Gebrauch. Es besteht darin, dass man metallisches Blei auf Flammöfen in Bleiglätte verwandelt, diese mit einer schwachen Lösung (etwa 1 %ig) von Bleizucker zu einem steifen Brei anrührt und dann unter beständigem Umrühren Kohlensäure zuleitet. Man

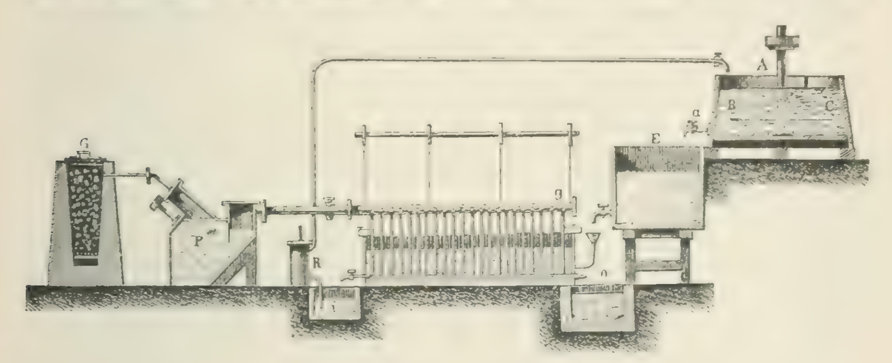


Fig. 338. Thénard's Bleiweissapparat.

erzielt nur dann ein brauchbares Bleiweiss, wenn die angewandte Bleiglätte von tadelloser Reinheit war, sonst entsteht, namentlich bei Gegenwart von Eisen, ein gelb gefärbtes Präparat.

Ausser den hier besprochenen allgemein üblichen Methoden werden alljährlich eine Menge neuer vorgeschlagen, von denen noch die folgenden berührt werden mögen.

Pattinson behandelt Chlorblei nach einem Patent aus dem Jahre 1841 mit kohlensaurem Magnesium. Es fällt ein Niederschlag von Bleiweiss und Bleioxychlorid, welcher zur Entfernung des letzteren mit Aetznatron verrieben wird. Nach einigen Tagen wird das Chlornatrium ausgewaschen und das Produkt getrocknet.

Bronner (D. R. P. 52262) erwärmt 3 Mol. frisch gefälltes Bleisulfat mit 2 Mol. Natronlauge, wobei sich basisches Sulfat nach folgender Gleichung bildet:

$$3\,PbSO_4 + 2\,NaOH = 2\,PbSO_4,\ Pb(OH)_2 + Na_2SO_4.$$

Oder es setzen sich 4 Mol. Bleisulfat mit 2 Mol. Normalnatronlauge um:

$$4\,PbSO_4 + 2\,NaOH = 3\,PbSO_4,\ Pb(OH)_2 + Na_2SO_4.$$

Diese Umwandelung erfolgt schon bei einer Temperatur von 70°. Das entstandene basische Sulfat ist zwar rein weiss, aber ohne genügende Deckkraft. Durch Erwärmen mit einer Lösung von Natriumkarbonat geht es aber leicht in Bleiweiss über:

$$2\,PbSO_4,\ Pb(OH)_2 + 2\,Na_2CO_3 = 2\,PbCO_3,\ Pb(OH)_2 + 2\,Na_2SO_4$$

bezw.

$$3\,PbSO_4,\ Pb(OH)_2 + 3\,Na_2CO_3 = 3\,PbCO_3,\ Pb(OH)_2 + 3\,Na_2SO_4.$$

Durch dieses Verfahren, welches für die Gesundheit der Arbeiter unschädlich ist, wird es möglich, das in den Kattundruckereien bei der Bereitung der Rothbeize (mordant rouge) als Nebenprodukt abfallende Bleisulfat in gut verkäufliches Bleiweiss umzuwandeln.

Bottome (Amerik. Pat. 414935) stellt Bleiweiss auf elektrolytischem Wege dar, indem er metallisches Blei als Anode in ein Bad von Alkalinitrat unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure hängt; Browne (Amerik. Pat. 496109) verwandelt in analoger Weise das metallische Blei in dem aus einer Lösung von Alkalinitrat bestehenden elektrolytischen Bade in Bleihydroxyd, trennt dieses von der Flüssigkeit und trocknet es in einer Kohlensäureatmosphäre. Der Prozess soll ein Bleiweiss ergeben, welches dem nach der holländischen Methode dargestellten an Beständigkeit und Undurchsichtigkeit völlig gleich steht, aber viel besser deckt, was der ausnehmend geringen Grösse und der Kugelform seiner Theilchen zugeschrieben wird (Williams, Electr. World **1895**. 289).

Ziani de Ferranti und Noad lassen Bleielektroden in eine Lösung von Ammoniumacetat tauchen, so dass die Kathodenflüssigkeit von der der Anode durch ein Diaphragma vollständig getrennt ist. Die entstandenen Lösungen von Aetzammoniak sowie von Bleiacetat werden aus den verschiedenen Zellen häufig abgezogen und heiss mit einander vermischt; dabei fällt Bleiweiss aus und die resultirende Lösung von Ammoniumacetat wird mit einer innigen Mischung von Bleiglätte und fein vertheiltem Blei für die weitere Fällung nutzbar gemacht (D. R. P. 69044, 84362).

Das Bleiweiss, ein Farbstoff von vorzüglicher Deckkraft an sich, wird häufig mit dem weit billigeren Baryumsulfat vermengt, wodurch es an Deckkraft erheblich einbüsst. Mehrere solcher Mischungen gelangen unter folgenden Bezeichnungen in den Handel: Venetianerweiss mit 50, Hamburgerweiss mit 66 und Holländischweiss mit 80 % Baryumsulfat. Verfälscht wird Bleiweiss auch mit Witherit, Kreide, Gyps und Thon.

Pattinson's Bleiweiss, $PbCl_2$, $Pb(OH)_2$, basisches Chlorblei, ist ein sehr billiger Ersatz für Bleiweiss. Ausgangsmaterial ist der Bleiglanz, PbS, der zu einem feinen Pulver gemahlen und in gut verschlossenen Bleigefässen mit starker Salzsäure gekocht wird. Unter Schwefelwasserstoffentwicklung bildet sich Chlorblei, das sich beim Erkalten in Krystallen ausscheidet. Die gut ausgewaschenen Krystalle werden in heissem Wasser gelöst und mit Kalkwasser zusammengebracht. Es entsteht nur dann ein Weiss von tadelloser Reinheit, wenn die Ausfällung des basischen Chlorbleis sehr rasch erfolgt. Pattinson lässt zu diesem Zwecke die Chlorbleilösung und das gesättigte Kalkwasser aus Röhren ausfliessen, die an der Seite enge, unter 45° ge-

neigte Einschnitte haben, so dass sich die Flüssigkeiten in einer dünnen Schicht begegnen, an der die Fällung momentan stattfindet. Der Niederschlag setzt sich in Folge seines hohen spez. Gew. bald ab; er wird gewaschen und getrocknet.

Kasselergelb, Mineralgelb, Veronesergelb, $PbCl_2 + 7 PbO$, wird durch Zusammenschmelzen von Bleioxyd mit Salmiak erhalten (10 Thle. PbO, 1 Thl. NH_4Cl). Es wird Ammoniak frei, das eine gewisse Menge Bleioxyd unter Abscheidung von metallischem Blei zersetzt. Das geschmolzene Kasselergelb wird von dem Blei abgegossen und in eiserne Formen gebracht, wo es zu einer schön krystallinischen Masse erstarrt.

Montpelliergelb ist ebenfalls basisches Bleichlorid. Man stellt es dar, indem man 400 Thle. Bleiglättepulver allmälig in eine Lösung von 100 Thln. Kochsalz in 400 Thle. Wasser mengt. Die gut ausgewaschene Masse wird in Thontiegeln geschmolzen, die Schmelze gemahlen, geschlämmt und getrocknet.

Turner's Patentgelb, englisches Gelb, $PbCl_2, 5 PbO$, entsteht durch Behandeln von Bleiglätte mit Kochsalzlösung als weisse Masse, die nach dem Schmelzen eine schöne gelbe Farbe annimmt.

Wismuthfarben.

Wismuthweiss, Spanischweiss, Perlweiss, Schminkweiss, basisches Wismuthnitrat, wird erhalten, wenn man metallisches Wismuth mit einem Ueberschuss von rauchender Salpetersäure behandelt und die Lösung in viel Wasser giesst, wobei das basische Nitrat ausfällt. Es bildet ein zartes, schweres Pulver von blendend weisser Farbe, das aber wenig luftbeständig ist. Es nimmt sehr bald einen gelblichen Ton an und ist gegen Schwefelwasserstoff noch empfindlicher, als die Bleifarben. Als eigentliche Malerfarbe wird es wegen des hohen Preises für Wismuth nicht angewendet und findet nur als Cosmeticum (Schminke) Verwendung, wird aber auch hier durch das Zinkweiss immer mehr verdrängt.

Quecksilberfarben.

Zinnober, Vermillon, Chinesischroth, Patentroth, Schwefelquecksilber HgS, kommt zwar in der Natur vor, für Farbstoffzwecke wird es jedoch stets künstlich dargestellt und zwar sowohl auf trockenem, als auch auf nassem Wege. Für das trockene Verfahren werden 540 Thle. Quecksilber mit 75 Thln. Schwefel innig gemengt und das entstandene schwarze Quecksilbersulfid sublimirt. Die Sublimirgefässe, wie sie in dem grossen Quecksilberbergwerke zu Idria im Gebrauch sind, bestehen aus Gusseisen und haben Birnenform, je sechs sind in einen Ofen eingemauert. Das erste Stadium des Erhitzens, die sogen. Abdampfperiode, währt so lange, bis die aus den Sublimirgefässen entweichenden Schwefeldämpfe sich mit einer kräftigen Detonation entzündet haben. Dann setzt man auf die Sublimirgefässe thönerne Helme und an die Helme thönerne Vorlagen zum Auffangen des destillirenden Schwefels — Stückperiode. Mit dem Nachlassen der Schwefeldämpfe beginnt die eigentliche Sublimation, die nach etwa 7 Stunden, vom

Eintragen des schwarzen Sulfids („Mohr“) in die Sublimirgefässe an, bei einer Beschickung von 315 kg Mohr beendet ist. Der Zinnober hat sich an den kälteren Theilen des Gefässes und in der Thonvorlage abgesetzt; er wird hieraus entfernt, unter Zusatz von Wasser — zur Verhütung des Verstaubens — gemahlen und einem Reinigungsprozess, dem „Raffiniren“ unterworfen. Etwa 300 kg des gemahlenen Zinnobers werden mit wenig Wasser zu einem Schlamm angerührt und dieser in eisernen Kesseln mit 22,5 kg Pottaschelösung (von 10 bis 13 ° Bé.) etwa 10 Minuten erhitzt. Aller im Zinnober noch vorhanden gewesene Schwefel geht dabei in Lösung. Das sorgfältig gewaschene Produkt wird auf Schüsseln getrocknet und zu einem feinen Pulver verrieben.

Der echte chinesische Zinnober, dessen Fabrikation in ihren Einzelheiten nicht bekannt ist, übertrifft den in Europa fabrizirten so bedeutend, dass er mit dem fünf- bis sechsfachen Preise bezahlt wird. Ein demselben nahe kommendes Produkt soll erhalten werden, wenn man gewöhnlichen Zinnober mit 1 % Schwefelantimon mengt, das Gemenge sublimirt, das gepulverte Sublimat mit einer Lösung von Schwefelleber auskocht, mit Wasser wäscht und längere Zeit mit Salzsäure oder Salpetersäure digerirt.

Auf nassem Wege erhält man Zinnober nach dem Verfahren von Barff, wenn man Quecksilber mit $^1/_5$ bis $^1/_6$ seines Gewichtes an Schwefel zusammenreibt bis ein gleichmässig graues Pulver entstanden ist, und dieses einige Zeit mit Kalilauge (133 Thle. Kali, 150 Thle. Wasser) auf 45 ° erwärmt, bis die Farbe des Pulvers glänzend roth geworden ist.

Brunner empfiehlt 100 Thle. Quecksilber und 38 Thle. Schwefel zu schwarzem Quecksilbersulfid zu verarbeiten und dieses in einer Lösung von Kalilauge (25 Thle. Kalilauge in 150 Thln. Wasser) im Wasserbade auf 45 ° zu erwärmen. Nach 7- bis 8stündiger Einwirkung beginnt die Masse eine rothe Färbung anzunehmen; sobald diese das höchste Feuer erreicht hat, erniedrigt man die Temperatur des Wasserbades etwas, fährt aber mit dem Erwärmen noch einige Stunden fort. Dann wird in kaltes Wasser gegossen, gewaschen und getrocknet.

Firmenich vereinigt die Bildung des schwarzen Quecksilbersulfids und des Zinnobers in einer Operation. 100 Thle. Quecksilber werden mit 2 Thln. Schwefel und $4^1/_2$ Thln. einer Schwefelkaliumlösung von bestimmter Beschaffenheit mehrere Stunden in der Kälte in geeigneten Gefässen durchgeschüttelt. Sobald die Mischung eine tiefbraunrothe Färbung angenommen hat, also alles Quecksilber in Sulfid verwandelt ist, unterbricht man das Schütteln und stellt die Gefässe in einen auf 45 ° geheizten Raum. Bald beginnt die Umwandelung in Zinnober; wenn dieser den schönsten Farbenton erreicht hat, giesst man die überstehende Lösung ab, wäscht zur Entfernung des freien Schwefels mit Natronlauge, dann mit Wasser und trocknet.

Nach der Liebig'schen Methode behandelt man weissen, unschmelzbaren Präcipitat, $HgClNH_2$ (erhalten durch Fällen einer Quecksilberchloridlösung mit Ammoniak), mit einer Auflösung von Schwefel in Schwefelammonium längere Zeit bei 45 bis 50 °. Die Farbe geht nur sehr langsam in Roth über, was den Vortheil hat, dass man den gewünschten Ton besser abpassen kann. Der Niederschlag wird nach dem Filtriren zunächst mit Kalilauge behandelt, ausgewaschen und

getrocknet. Hausamann erwärmt weissen Präcipitat mit einer Lösung von Natriumthiosulfat auf 80 °.

Ein Vorschlag zur elektrolytischen Darstellung von Zinnober findet sich Lum. électr. **1894**. 376.

Der Zinnober ist ein Körper von prachtvoll rother Farbe, aber leider ist seine Anwendung in der Malerei nur eine beschränkte, weil er allmälig verblasst und missfarbig wird in Folge der Umwandelung der rothen Modifikation in die schwarze. Der Zinnober wird häufig durch fremde Beimengungen verfälscht, so mit Mennige, Eisenoxyd, Schwerspath, Gyps. Alle diese Verfälschungen bleiben beim Erhitzen zurück. Reiner Zinnober ist in Natriumsulfhydrat, NaHS, leicht und vollkommen löslich.

Cadmiumfarben.

Cadmiumgelb, Jaune brillant, Schwefelcadmium, CdS, wird aus den Lösungen der Cadmiumsalze durch Schwefelwasserstoff gefällt. Es ist ein feuriger, völlig lichtbeständiger, durchaus unveränderlicher Farbstoff und deshalb als Malerfarbe sehr geschätzt. Es existiren mehrere Nuancen, die dadurch erzeugt werden, dass man Cadmiumsulfid aus neutraler, schwach saurer oder stark saurer Lösung fällt. Buchner (Techn. Mitthlgg. f. Malerei **1891**. 70; Ch. Z. **1891**. 329) unterscheidet sogar vier Modifikationen, von denen zwei den Farbstoff des Handels bilden. Die α-Modifikation fällt aus neutralen Lösungen und ist von leuchtender, rein citronengelber Farbe; die β-Modifikation fällt aus sauren Lösungen, ihre Farbe ist mehr röthlich. Durch nascirenden Wasserstoff geht die α- in die β-Modifikation über; letztere kann durch sehr starkes und andauerndes Erhitzen in die erstere übergeführt werden.

Genauere Untersuchungen über die Entstehungsbedingungen der verschiedenen Nuancen stellte auch Niederländer (Ch. Z. **1893**. 1505) an. — Elektrolytisch entsteht Cadmiumgelb wenn man Cadmiumelektroden in eine Kochsalzlösung hängt und, während der Strom hindurchgeht, Schwefelwasserstoff einleitet (Lum. électr. **1894**. 376).

Kupferfarben.

Bremerblau oder Bremergrün, Kupferoxydhydrat, $Cu(OH)_2$, ein blau-grüner Farbstoff von nicht sehr grosser Beständigkeit. Zur Darstellung im Grossen erwärmt man eine ziemlich konzentrirte Lösung von Kupfersulfat in kupfernen Kesseln auf 30 ° und giebt bis zur schwach alkalischen Reaktion Kalilauge zu. Es fällt ein blaugrüner Niederschlag von wasserhaltigem basischem Kupfersulfat, der auf ein Filter geworfen wird und dort so lange verbleibt, bis er eine teigige Konsistenz angenommen hat. Alsdann wird er mit ganz verdünnter Kalilauge behandelt. Zu konzentrirte Lauge würde das Kupferoxydhydrat in schwarzes Kupferoxyd umwandeln.

Nach Gentele kann man auch basisches Kupferoxychlorid zur Darstellung des Bremerblaus verwenden. Dasselbe entsteht, wenn man Kupferabfälle mit 60 % Kochsalz und 30 % Schwefelsäure zusammenbringt und das gebildete basische Kupferchlorid mit Kalilauge behandelt. Diese Methode ist heute kaum noch in Anwendung.

Bremerblau ist ein unbeständiger Farbstoff; mit Wasser angerührt

giebt es zwar einen blauen Anstrich, der aber durch die Einflüsse der Witterung bald missfarbig wird. Mit Oel angerührt, geht der ursprünglich blaue Ton der Farbe in ein schmutziges Grün über, indem das Kupferoxyd mit den Fettsäuren des Oels Salze bildet.

Neuwiederblau oder Kalkblau, ein Gemenge von Kupferoxydhydrat und Gyps, $2[CaSO_4, 2H_2O] + Cu_3H_2O_4$, wird dargestellt, indem man eine Lösung von 15 Thln. Kupfervitriol und 12,5 Thln. Salmiak in der Kälte mit Kalkmilch versetzt, die aus 30 Thln. gebranntem Kalk dargestellt ist. Der entstehende Niederschlag wird gut ausgewaschen, gemahlen und getrocknet. In würfelförmigen Stücken führt der Farbstoff die Bezeichnung „Neuwiederblau", in unregelmässigen Stücken oder als Pulver heisst er „Kalkblau". Der Farbenton ist reiner als der des Bergblaus und durch Anreiben mit Wasser entsteht ein Produkt von ziemlich grosser Deckkraft.

Oelblau, Kupfersulfid, Kupferindig, CuS, wird durch Zusammenschmelzen von fein vertheiltem Kupfer mit Kaliumschwefelleber und Auslaugen der Schmelze mit Wasser erhalten, oder indem man reines Kupfer in einen kleinen Ueberschuss bis zum Sieden erhitzten Schwefels einträgt. Das Kupfer verbrennt mit rothem Lichte zu Kupfersulfid, das nach dem Erkalten zur Entfernung des überschüssigen Schwefels mit Alkalilauge digerirt, gut gewaschen und getrocknet wird. Es besitzt eine schöne veilchenblaue Farbe von nicht sehr grosser Haltbarkeit; nur in Verbindung mit Firniss, der es vor Luftzutritt schützt, ist das Oelblau ein brauchbarer Farbstoff.

Braunschweigergrün, meist basisches Kupferkarbonat, $CuCO_3, Cu(OH)_2$, eine Nachahmung des Berggrüns (s. d.), wird durch Fällen einer Kupfervitriollösung mit Natrium- oder Calciumkarbonat hergestellt. Der Niederschlag wird zur Erzielung eines lebhafteren Farbentones mit viel heissem Wasser ausgewaschen und häufig noch mit Gyps, Permanentweiss, Schweinfurtergrün und Zinkweiss vermengt. Es ist für Oel- und Wasserfarben verwendbar.

Mineralblau, basisches Kupferkarbonat, Kupferlasur (s. d.), $2CuCO_3, Cu(OH)_2$, wird jetzt auch künstlich dargestellt, indem man eine Lösung von salpetersaurem Kupfer mit Kali- oder Natronlauge ausfällt und den Niederschlag durch Beimengung weisser Mineralfarben tönt.

Casselmann's Grün, basisches Kupfersulfat, $CuSO_4 + 3Cu(OH)_2 + 4H_2O$, wird erhalten, indem man 4 Thle. Kupfervitriol in Wasser löst und mit einer Lösung von 3 Thln. Natriumacetat in der Siedehitze zusammenbringt. Durch vorsichtiges Auswaschen mit Natronlauge kann das Feuer der Farbe noch etwas erhöht werden. Dieses Grün ist nächst dem Schweinfurtergrün die schönste aller Kupferfarben.

Aegyptischblau, ein Doppelsalz von Calcium- und Kupfersilikat, entsteht beim Zusammenschmelzen von 70 Thln. weissen Quarzsandes, 15 Thln. Kupferoxyd, 25 Thln. Kreide und 6 Thln. Soda. Besser soll sich statt der Soda Kaliumsulfat bewähren. Die Schmelze in Wasser gegossen, gemahlen und geschlämmt, liefert einen schönen blauen Farbstoff, der schon den alten Aegyptern bekannt war. Er ist vorzüglich als Wasserfarbe anzuwenden.

Bor-Kupfergrün, borsaures Kupferoxyd, giftfreies Kupfergrün erhält man durch Fällen von 2 Thln. Kupfervitriol-

lösung mit 3 Thln. Boraxlösung als blassgrünen Niederschlag, der bei niedriger Temperatur getrocknet werden muss, da er sich sonst zersetzt. Nach vollständigem Trocknen kann er ohne Veränderung geglüht werden. Je nach der Temperatur erhält man dabei verschiedene Farbenabstufungen. Der Farbstoff eignet sich besonders zu Oelfarben.

Gentele's Grün, zinnsaures Kupferoxyd, Zinngrün. 59 Thle. Zinn werden durch Lösen in Königswasser in Zinnchlorid verwandelt und mit einer Lösung von 125 Thln. Kupfervitriol versetzt. Aus dem Gemisch wird durch Natronlauge der schöne, grüne Farbstoff ausgefällt; er ist ziemlich beständig, nur Schwefelwasserstoff verändert ihn zu einem Körper von schmutzig grünbrauner Farbe.

Scheele'sches Grün, arsenigsaures Kupfer, schwedisches Grün, Mineralgrün, $CuHAsO_3$. Zuerst von dem schwedischen Chemiker Scheele nach folgender Vorschrift dargestellt: 32 Thle. Pottasche werden in Wasser gelöst und nach Zusatz von 11 Thln. arseniger Säure bis zu deren vollständiger Lösung gekocht. Es bildet sich hiebei eine Lösung von arsenigsaurem Kali, die nun mit 32 Thln. einer heissen Lösung von Kupfervitriol versetzt wird. Der ausfallende Niederschlag wird nach dem Auswaschen mit heissem Wasser getrocknet. — Nach einem neueren Verfahren zur elektrolytischen Erzeugung von Scheele's Grün bringt man Kupferplatten und arsenige Säure enthaltende Leinwandsäckchen in eine heisse 8%ige Lösung von Natriumsulfat und lässt den Strom wirken. Es bildet sich an der negativen Elektrode Natriumsuperoxyd, das die arsenige Säure löst, am positiven Pol entsteht Kupfersulfat, welches mit dem Natriumarsenit kontinuirlich einen Niederschlag von Scheele's Grün erzeugt, während nur Kupferplatten und arsenige Säure in das Bad gebracht zu werden brauchen (Lumière électr. **1894**. 376). Das Scheele'sche Grün ist von sehr schöner Farbe, besitzt aber keine grosse Deckkraft. Es ist äusserst giftig und verschwindet aus diesem Grunde immer mehr aus dem Handel.

Grünspan, Kupferacetat, $Cu(C_2H_3O_2)_2 + H_2O$ (neutraler Grünspan) oder $Cu(C_2H_3O_2)_2 + Cu(OH)_2 + 5H_2O$ (basischer Grünspan). Der basische oder blaue Grünspan dient als Material für die Darstellung des neutralen Grünspans und soll daher an erster Stelle besprochen werden. Basischer Grünspan wird aus Weintrestern, namentlich in der Nähe von Montpellier dargestellt. Der Zucker der Weintrester zersetzt sich an der Luft bald zu Alkohol, der dann weiter zu Essigsäure oxydirt wird. Sobald ein intensiver Essigsäuregeruch (nach 3 bis 4 Tagen) in den Trestern bemerkbar ist, werden diese mit angewärmten Kupferplatten, die vorher einen Grünspanüberzug erhalten haben, lose aufgehäuft. Die Temperatur steigt in Folge der Einwirkung beider Körper auf einander bald auf 25 bis 30° und der Grünspan setzt sich auf den Kupferplatten ab; da stets Kupfer im Ueberschuss vorhanden ist, bildet sich ein basisches Salz der oben angegebenen Formel. Sobald die Grünspandecke eine hinreichende Dicke erlangt hat, wird sie mit kupfernen Messern von den Platten abgekratzt, in Trögen mit Wasser zu einer teigigen Masse angerührt und in Lederbeuteln in viereckige Formen gepresst. Die Kupferplatten werden von neuem zur Grünspangewinnung benutzt. Der auf diese Weise erhaltene Grünspan bildet blaugrün gefärbte schuppige Krystalle, die beim Pulvern hellblau werden. Häufig finden sich in ihm Reste von Trauben (Kerne)

oder metallisches Kupfer. Beide Verunreinigungen können als Verfälschungen nicht gelten, sondern sind durch die Herstellungsweise bedingt. Wohl aber sind künstliche Beimengungen von Gyps u. s. w. als Verfälschung zu betrachten. Mit Wasser zersetzt sich der basische Grünspan zu neutralem Kupferacetat und überbasischen Salzen von brauner Farbe. Als Wasserfarbe ist somit dieser Grünspan in verdünnteren Lösungen nicht zu gebrauchen.

Eine mehr grüne Modifikation dieses basischen Grünspans (deutscher oder schwedischer Grünspan) wird gewonnen, wenn man Kupferplatten mit Flanelllappen, die mit Essig durchtränkt sind, schichtet und sie unter öfterem Umlegen der Luft aussetzt.

Neutraler Grünspan wird durch Behandeln des basischen mit Essigsäure dargestellt. Der blaue Grünspan wird in kupfernen Kesseln mit 4 Thln. Essigsäure bis zur völligen Lösung erwärmt, die klare Lösung in flache, kupferne Pfannen abgezogen und eingedampft, bis sich an der Oberfläche der Flüssigkeit ein Krystallhäutchen bildet. Die heisse Lösung wird in glasirte Thongefässe abgelassen, wo bei langsamem Erkalten in 12 bis 14 Tagen an eingestellten Holzstäben grosse, grüngefärbte Krystalle sich absetzen. Die zurückbleibende Flüssigkeit — eine kalt gesättigte Lösung von Grünspan — wird zu einer neuen Operation verwandt.

Ein anderes Material zur Herstellung neutralen Grünspans ist der Kupfervitriol, der sich mit Bleizucker zu Bleisulfat und Kupferacetat umsetzt. Die berechneten Mengen beider Salzlösungen werden gemischt, vom Bleisulfat abfiltrirt und die Lösung unter Zusatz von etwas Essigsäure eingedampft. Aus der konzentrirten Flüssigkeit krystallisirt der Grünspan. Statt Bleizucker kann man auch essigsaures Baryum anwenden, das hiebei ausfallende Baryumsulfat lässt sich als Permanentweiss verwerthen. Auch Ammoniaksalze werden zur Zersetzung des Kupfervitriols benutzt.

Der neutrale Grünspan kommt in dunkelblaugrünen derben Krystallen in den Handel, die an der Luft langsam verwittern und in Wasser ziemlich löslich sind. Bei längerem Kochen mit Wasser tritt Zersetzung ein.

Als Farbstoffe spielen die beiden Grünspansorten ihrer ausserordentlichen Giftigkeit wegen keine grosse Rolle mehr, obwohl sie noch hie und da sowohl als Oel- wie als Wasserfarbe Anwendung finden. Hauptsächlich dienen sie zur Darstellung des Schweinfurtergrüns.

Schweinfurtergrün, Kupferacetatarsenit, Mitisgrün, Wiesengrün, Englischgrün, Patentgrün, Hörmann's Grün, Papageigrün, Kaisergrün, Königsgrün, Wiener-, Kirchberger-, Leipziger-, Zwickauer-, Baseler-, Pariser-, Neuwieder-, Würzburger-, Jasnügergrün, $Cu(C_2H_3O_2)_2$, $3\,CuAs_2O_4$. Alle diese Handelsbezeichnungen führt das Schweinfurtergrün, theils für sich, theils mit Permanentweiss, Gyps u. s. w. vermengt, eigentlich nur zur Maskirung seines wahren Charakters, dessen Giftigkeit weit und breit gefürchtet ist. Fabrikmässig wird dasselbe aus Grünspan oder aus Kupfervitriol dargestellt. 70 Thle. Grünspan und 100 Thle. arseniger Säure werden getrennt in Wasser gelöst, die Lösungen zum Sieden erhitzt und in einen hölzernen Bottich gegossen, indem man zu der Grünspanlösung zunächst zwei Drittel der Arsenigsäurelösung giebt. Es scheidet

sich ein flockiger grüner Niederschlag von arsenigsaurem Kupfer aus, während freie Essigsäure in Lösung bleibt. Nach 3- bis 4stündigem Stehen wird das letzte Drittel der arsenigen Säure zugegeben, worauf das Grün sich allmälig in schönen Krystallen absetzt; es wird abfiltrirt und gewaschen.

Zur Darstellung aus Kupfervitriol empfiehlt Braconnot die Zersetzung der möglichst konzentrirten Kupferlösung durch Kochen mit Lösungen von arseniger Säure und Pottasche. Der Niederschlag wird mit Holzessig gekocht, bis er die gewünschte Nuance erhalten hat, dann sofort filtrirt, mit siedendem Wasser gewaschen und getrocknet.

Auch eine elektrolytische Methode, analog der bei Scheele's Grün beschriebenen, ist neuerdings empfohlen worden (Lum. électr. 1894. 376).

Fuchs löst 5 kg Kalk und 25 kg Kupfervitriol in Essig und fügt eine kochende Lösung von 25 kg arseniger Säure hinzu. Das sofort ausfallende Grün wird alsbald filtrirt, gewaschen und getrocknet.

Schweinfurtergrün ist die schönste, aber auch die giftigste aller Kupferfarben. Durch Einwirkung der Luft entsteht daraus der äusserst giftige Arsenwasserstoff.

Goldfarben.

Goldpurpur, Cassius' Purpur (1663 zuerst von Cassius dargestellt), chemisch betrachtet als zinnsaures Goldoxydul oder Zinnsäure, in der metallisches Gold in äusserst fein vertheiltem Zustande enthalten ist. Aus der grossen Zahl von Vorschriften für die Darstellung mögen einige angeführt werden:

Bolley digerirt 10,7 Thle. Zinnchlorid-Chlorammonium mit Zinn bis zur Lösung, verdünnt mit 18 Thln. Wasser und setzt die mit 36 Thln. Wasser verdünnte Goldchloridlösung zu.

Fuchs mischt eine Lösung von Zinnchlorür mit so viel Eisenchlorid, bis das Gemisch eine grüne Farbe angenommen hat. Diese Lösung lässt er unter stetem Umrühren tropfenweise in die Goldchloridlösung (1 : 400 bis 500) fliessen. Der Goldpurpur scheidet sich nach längerem Stehen am Boden ab.

Müller löst eine 9 g Zinnsäure äquivalente Menge Zinnchlorid in 200 cc Wasser, versetzt mit kohlensaurem Kalium bis zur alkalischen Reaktion, sodann mit einer 1 g Gold entsprechenden Menge Goldchlorid, verdünnt auf 300 cc und erhitzt, bis der glänzendste Farbenton erreicht ist.

Der Goldpurpur ist keine eigentliche Malerfarbe, er eignet sich vorzüglich für das Färben von Glasflüssen, und findet daher in der Glasfabrikation, sowie in der Glas- und Porzellanmalerei ausgiebige Verwendung.

Zinnfarben.

Musivgold, Zinnsulfid, SnS_2, auf nassem und trockenem Wege zu erhalten, in schöner Form und Farbe aber nur auf letzterem. Zur Darstellung eines schönen, goldähnlichen Zinnsulfids bereitet man ein Amalgam aus 2 Thln. Zinn und 1 Thl. Quecksilber, indem man das Quecksilber in das geschmolzene Zinn oder das fein vertheilte Zinn in das erhitzte Quecksilber einträgt; 18 Thle. dieses Amalgams werden mit 7 Thln. Schwefel und 6 Thln. Salmiak gemengt und in gläsernen, bei Herstellung grösserer Mengen in eisernen Retorten erhitzt. Es entweicht

erst Salmiak, dann sublimirt Schwefelquecksilber und Musivgold bleibt in der Retorte. Der chemische Vorgang hiebei ist ein ziemlich komplizirter; das Zinn zersetzt Salmiak unter Bildung von Zinnchlorür, dieses verbindet sich mit unzersetztem Salmiak. Der freiwerdende Wasserstoff bildet Schwefelwasserstoff und dieser mit dem freigewordenen Ammoniak Ammoniumsulfhydrat, welches sich mit dem Zinnchlorür zu Salmiak und Einfachschwefelzinn umsetzt. Letzteres geht durch Aufnahme eines zweiten Schwefelatoms in Zinnsulfid über.

Das Musivgold bildet feine Schuppen von goldgelber Farbe, die unzersetzt sublimiren und gegen chemische Reagentien sehr beständig sind. Es findet noch vielfach Anwendung zum Vergolden von Rahmen etc. und in der Tapetenfabrikation, wird aber von den sogen. Bronzefarben immer mehr verdrängt.

Arsenfarben.

Realgar, Schwefelarsen, Arsenroth, Arsenrubin, Rauschroth, As_2S_2. Trotz des reichlichen natürlichen Vorkommens wird das Realgar für technische Zwecke künstlich dargestellt, indem man Schwefel mit Arsen oder arseniger Säure zusammenschmilzt oder im Grossen Arsenkies mit Schwefelkies destillirt. Als Farbstoff wird es seiner grossen Giftigkeit wegen kaum noch gebraucht.

Auripigment, Schwefelarsen, Rauschgelb, Königsgelb, Chinagelb, Persisch-, Spanischgelb, As_2S_3, findet sich ebenfalls in der Natur und wird künstlich durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Realgar erhalten; es findet gleichfalls als Farbstoff kaum noch Anwendung.

Antimonfarben.

Antimonoxyd, Bleiweissersatz, Sb_2O_3, kommt in der Natur in glänzenden weissen Krystallen als Antimonblüthe oder als Weissspiessglanzerz vor. Künstlich stellt man es durch Verbrennen von metallischem Antimon dar oder, in billigerer Weise, durch Rösten des Schwefelantimons (Grauspiessglanzerz). Es besitzt eine schöne weisse Farbe von guter Deckkraft.

Algarothpulver, Antimonoxychlorid, Sb_2O_3, $SbCl_3$. Grauspiessglanzerz wird in roher Salzsäure gelöst und die klare Lösung in viel kaltes Wasser gegossen. Sofort entsteht ein schwerer weisser Niederschlag, der mit kaltem Wasser so lange ausgewaschen wird, bis das Waschwasser keine sauere Reaktion mehr zeigt. Dann hat der Niederschlag etwa obige Zusammensetzung. Bei längerem Waschen würde eine weitere Zersetzung stattfinden, so dass schliesslich nur noch Antimonoxyd zurückbliebe. Das Algarothpulver ist ein brauchbarer Farbstoff, der theueren Herstellung wegen aber ziemlich wenig im Gebrauch.

Neapelgelb, basisch-antimonsaures Bleioxyd, wird nach dem ältesten, von Brunner angegebenen Verfahren erhalten, wenn man 1 Thl. Brechweinstein mit 2 Thln. Bleinitrat und 4 Thln. Kochsalz innig zusammenreibt, bei mässiger Glühhitze in einem hessischen Tiegel erhitzt, die noch flüssige Masse auf eine kalte Eisenplatte giesst und mit Wasser auslaugt. Das antimonsaure Blei bleibt als hochgelbes Pulver zurück. In neuerer Zeit wird Antimonoxyd mit Bleiglätte zu-

sammengeschmolzen. Das Neapelgelb ist ein sehr beständiger Farbstoff, der sich ausgezeichnet als Oel- und Schmelzfarbe bewährt.

Antimongelb ist ein Gemisch von Neapelgelb, Bleiglätte und Wismuthoxyd. Der Farbstoff kommt seiner geringen Beständigkeit wegen immer mehr ausser Gebrauch und ist überdies ziemlich theuer.

Antimonzinnober, Antimonoxysulfuret, $Sb_6S_6O_3$, eine dem eigentlichen Zinnober ähnliche und an Schönheit kaum nachstehende Farbe, wird erhalten, wenn man 2 Thle. einer Lösung von Antimonchlorür vom spez. Gew. 1,35 mit einer Lösung von 3 Thln. Natriumthiosulfat in 6 Thln. Wasser versetzt. Der Niederschlag wird auf dem Filter mit etwas Essigsäure haltendem Wasser gewaschen (reines Wasser würde eine Umwandelung etwa noch vorhandenen Antimonchlorürs in Algarothpulver bewirken) und getrocknet.

R. Wagner giebt folgende Vorschrift zur Darstellung des Antimonzinnobers: 4 Thle. Brechweinstein und 3 Thle. Weinsäure werden in 18 Thln. Wasser gelöst, auf 60° erwärmt, mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natrium versetzt und auf 90° erwärmt. Der ausfallende Niederschlag wird sorgfältig gereinigt und getrocknet.

Zur Darstellung im Grossen röstet man Schwefelantimon in einem Luftstrome, der Wasserdampf enthält. Das Schwefelantimon wird theilweise in Antimonoxyd verwandelt und dieses in Salzsäure gelöst.

Der Antimonzinnober ist ein verhältnissmässig beständiger Farbstoff und zur Oel- und Wassermalerei gleich gut geeignet, weniger als Anstreichfarbe, weil er durch den Kalk der Wände bald zersetzt wird.

Zinkfarben.

Zinkweiss, Zinkoxyd, Zinkblumen, weisses Nichts, Ewigweiss, ZnO, ist ein Produkt des hüttenmännischen Betriebes. Man erhält es durch Verbrennen metallischen Zinks an der Luft oder direkt aus den Erzen. Die zum Verbrennen des Zinks benützten Gefässe haben grosse Aehnlichkeit mit den bei der Leuchtgasfabrikation gebräuchlichen Retorten. 8 bis 18 derselben sind gewöhnlich in zwei übereinanderliegenden Reihen in einen Flammofen eingemauert. Die im Deckel der Retorten befindliche Oeffnung zum Beschicken dient zugleich den Zinkdämpfen als Abzug. Die Retorten werden bis zur Weissgluth erhitzt und dann mit Zinktafeln beschickt. Der sich verflüchtigende Zinkdampf strömt aus der Oeffnung einem auf etwa 300° erhitzten Luftstrom entgegen; dabei entzündet er sich und verbrennt zu Zinkoxyd, das in Kammern geleitet wird und sich darin allmälig absetzt.

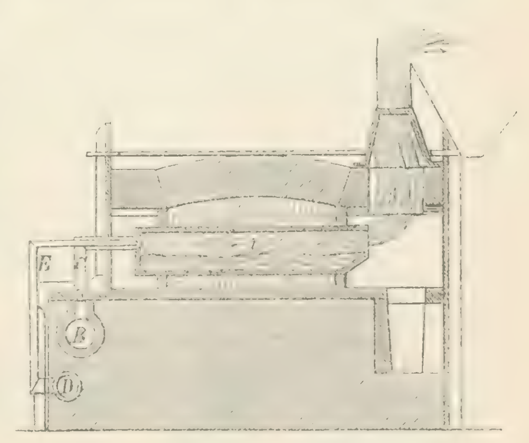


Fig. 339. Freytag's Zinkweissretorte.

Ein anderes Verfahren schlägt C. Freytag (D. R. P. 42 564) ein; er benutzt Retorten

mit ovalem Querschnitt (Fig. 339) *A*, die vorn mit abnehmbaren Deckeln verschlossen, hinten zum Entweichen der Zinkdämpfe offen sind. Die Retorten werden, mit Rohzink beschickt, zur Weissgluth erhitzt und ihnen dann aus Generator *B* durch Rohr *C* Generatorgase und durch Rohr *E*, das mit der Luft in Verbindung steht, atmosphärische Luft zugeführt. Durch den Sauerstoffgehalt des Gasgemenges wird eine schnellere Oxydation des Zinks erreicht, so dass das erhaltene Produkt von tadelloser Beschaffenheit sein soll.

Zur Gewinnung aus Zinkerzen werden diese auf einem Rostofen, der mit Cokes oder Anthracit beschickt ist, geröstet und geglüht und unter dem Rost dann Luft vorbeigeblasen; die entweichenden Dämpfe werden mit Luft in weissglühende Röhren geleitet, in denen das Zink vollständig zu Oxyd verbrennt.

Auch bei der Darstellung des Silbers aus silberhaltigem Blei erhält man nach Cordurié Zinkweiss. Die bei diesem Prozess verbleibende Legirung von Blei und Zink wird geschmolzen und über die heisse Masse Wasserdampf geleitet. Dabei wird das Wasser zersetzt; das entstehende Zinkoxyd leitet man in Kammern, wo es sich absetzt.

Das Zinkweiss ist ein zartes, weisses Pulver, das ohne weitere Zubereitung als Malerfarbe benutzt wird. Es besitzt grössere Deckkraft als Bleiweiss und hat vor diesem den Vorzug, von Schwefelwasserstoff nicht verändert zu werden. Es leistet daher zum Aufhellen anderer, namentlich schwefelhaltiger Farben, vorzügliche Dienste.

Griffith's Zinkweiss, Zinkolith, Lithopone ist ein Gemisch von Schwefelzink und Baryumsulfat, das erhalten wird, wenn man Zinksulfat mit einer Lösung von Schwefelbaryum fällt. Der so entstehende Farbstoff dunkelt zuweilen nach. Cawley empfiehlt deshalb, die Fällung in heisser, konzentrirter Lösung vorzunehmen und zu dem Niederschlag 0,5 % frisch gefälltes Magnesiahydrat und Kochsalz zu fügen. Nach dem Trocknen wird der Niederschlag zerkleinert, mit ca. 3 % Chlorammonium gemischt und geglüht.

Sulfopone von Steinau (D. R. P. 74591), erhalten durch Fällen einer Schwefelcalciumlösung mit Zinksulfatlösung bei 44° und Erhitzen des Gemisches von Zinksulfid und Calciumsulfat auf 250 bis 300° soll weicher und geschmeidiger sein, als das Baryum enthaltende Weiss.

Zinkgelb, Zinkchromat, Zinkchromgelb erhält man durch Fällen einer Zinksalzlösung mit einer Alkalichromatlösung als schönen gelben Niederschlag, der mit wenig Wasser gewaschen und getrocknet wird. Handelsprodukte sind das nach der Gleichung

$$4ZnSO_4 + Na_2CO_3 + 3K_2CrO_4 = (ZnCrO_4)_3ZnO + Na_2SO_4 + 3K_2SO_4 + CO_2$$

entstehende „basische" Chromat und besonders das aus einer Lösung von Zinkweiss in Schwefelsäure (basisches Zinksulfat) durch Fällung mit Kaliumbichromat hergestellte „sauere Zinkgelb", welches aus der Verbindung $(ZnCrO_4)_3 . K_2Cr_2O_7$ neben wechselnden Mengen von Zinkoxyd besteht.

Zinkgelb ist völlig lichtbeständig, weniger giftig als Chromgelb und daher ein geschätzter Farbstoff. Auch beim Kattundruck findet es Verwendung, weil es in Ammoniak löslich ist und nach dessen Verflüchtigung als festsitzender Niederschlag sich wieder ausscheidet (s. a. „Chromfarben").

Zinkgrün ist eine Mischung von Zinkgelb und Pariserblau (s. d.); auch eine Verbindung von Kobaltoxydul mit Zinkoxyd kommt unter diesem Namen in den Handel (s. „Kobaltfarben“).

Kobaltfarben.

Smalte, Kobalt-Kaliumsilikat, Blaufarbenglas, Sächsischblau, Streublau, Königsblau, Kaiserblau, Azurblau, Eschel wurde in der Mitte des 16. Jahrhunderts von Schürer entdeckt. Man stellt den Farbstoff dar aus Safflor oder Zaffer, d. s. geröstete Kobalterze. Kobaltarme Erze werden unter Zugabe immer neuer Portionen mit einer gewissen Quantität Glas geschmolzen, die nach und nach das ganze Kobaltoxydul aufnimmt. An Kobalt reicherer Zaffer wird mit Pottasche und Quarzsand (aus Feuerstein hergestellt) innig gemengt und zunächst der Frittung unterworfen, die ein Sintern der Masse ohne Schmelzen bewirkt. Mit der gesinterten Masse werden die Häfen gewöhnlicher Glasöfen beschickt und erhitzt, bis das Material den höchsten Grad von Dünnflüssigkeit erreicht. Dann wird ausgeschöpft und sofort in kaltes Wasser gegossen. Bei dem schnellen Abkühlen wird das Glas ausserordentlich spröde, was die Zerkleinerung sehr erleichtert. Das Glas wird gestampft und dann in Mühlen einfachster Konstruktion unter fortwährendem Wasserzufluss zu einem möglichst feinen Pulver gemahlen. Aus den Mühlen läuft eine blaue Flüssigkeit, die in grossen Bottichen aufgefangen wird. Zu Anfang setzen sich die gröberen Theile des Mehls, das Streublau, zu Boden. Dasselbe wird meistens wieder zum Zaffer gegeben und von neuem geschmolzen. Nach Absatz des Streublaus wird die Flüssigkeit in andere Gefässe übergefüllt und darin einige Zeit der Ruhe überlassen, während deren wieder neue Mengen des suspendirten Niederschlages zu Boden fallen, dann nochmals umgefüllt. Dies wiederholt man vier- bis fünfmal. In den letzten Gefässen, den „Eschelsümpfen“, befindet sich dann die allerfeinste Smalte und wird darin so lange belassen, bis nur noch eine farblose Flüssigkeit über dem blauen Niederschlage steht.

Die in den einzelnen Gefässen der Reihe nach abgesetzten Sorten sind: Couleur, Eschel, Sumpfeschel. Die sächsischen Smaltefabriken, die den Hauptbedarf an Smalte decken, haben Buchstaben für ihre Produkte eingeführt; so bedeutet F fein, M mittel, O ordinär. Wiederholung der Buchstaben bezeichnet ein feineres Produkt.

Die chemische Zusammensetzung verschiedener Smaltesorten zeigen folgende Analysen von Ludwig:

	Norwegische Smalte	Deutsche Smalte	
	höhere Couleur	hohe Eschel	grobe, blasse Couleur
Kieselsäure	70,86	66,20	72,11
Kobaltoxydul	6,49	6,75	1,95
Kali und Natron	21,41	16,31	1,80
Thonerde	0,43	8,64	20,04

Ausserdem sind ganz geringe Mengen von Eisenoxydul, Kalk, Nickeloxydul, Arsensäure nachgewiesen.

Die kobaltreichsten Produkte, ausschliesslich aus den dritten und vierten Gefässen gewonnen, kommen als Königsblau und Azurblau in den Handel.

Die Smalte ist in Folge ihrer, der des Glases nahe stehenden, Zusammensetzung ein ziemlich beständiger Farbstoff, der aber immer mehr an Boden verliert seit das Ultramarin im Grossen auf billige Weise hergestellt wird: nur in Fällen, wo die Farbe starke Hitze auszuhalten hat (Porzellanmalerei etc.), wird die Smalte auch in Zukunft das Feld behaupten.

Rinmann'sches Grün, eine Verbindung von Kobaltoxydul und Zinkoxyd, bildet sich immer, wo Kobaltverbindungen mit Zinkoxyd geglüht werden. Man stellt es gewöhnlich dar durch gleichzeitiges Fällen einer Kobaltoxydul- und einer Zinksalzlösung und erhält je nach den Mengenverhältnissen Produkte von verschiedenem Farbenton. Bei Anwendung äquivalenter Mengen entsteht ein fast schwarzes, als Malerfarbe gänzlich unbrauchbares Produkt. Durch Glühen von arsensaurem Kobaltoxydul mit Zinkoxyd unter Beimengung ganz kleiner Mengen von arseniger Säure (letztere dient wohl nur zur Verhinderung zu grosser Temperatursteigerung) erhält man ein Produkt von ausserordentlicher Schönheit der Farbe.

Coeruleum, Himmelblau, Kobaltoxydul-Zinnoxyd. Zinn wird durch Behandlung mit Salpetersäure in Zinnoxyd verwandelt, dies mit einer Lösung von Kobaltnitrat übergossen, zur Trockne gedampft und stark geglüht. Das Coeruleum ist ein gegen Witterungseinflüsse sehr beständiger Farbstoff.

Kobaltblau, Thenard'sches Blau, Kobaltultramarin, Königsblau, Leydenerblau, Wienerblau, in chemischer Beziehung kobalthaltige Thonerde. Seine Darstellung ist ähnlich der des Rinmann'schen Grüns, nur braucht die Schmelze von Kobaltoxydul und Thonerde eine sehr viel höhere Temperatur als jene; am besten erhitzt man bis zur stärksten Weissgluth.

Chromfarben.

Chromgrün, Chromoxyd, Casali's Grün, grüner Zinnober, Laubgrün, Smaragdgrün, Cr_2O_3, wird am schönsten auf trockenem Wege dargestellt, entweder durch Glühen von chromsaurem Quecksilberoxydul oder chromsaurem Ammonium oder von Kaliumbichromat mit Schwefel, Auslaugen der Masse mit sehr verdünnter Schwefelsäure und Glühen des Rückstandes. Je grösser die Menge des angewandten Schwefels, um so heller die Farbe des erhaltenen Chromgrüns. A. Casali empfiehlt, ein Gemenge von 1 Thl. Kaliumbichromat und 3 Thln. gebrannten Gypses stark zu glühen und danach mit verdünnter Salzsäure auszukochen. Der Prozess verläuft nach der Gleichung:

$$2\,K_2Cr_2O_7 + 2\,CaSO_4 = 2\,Cr_2O_3 + 2\,K_2SO_4 + 2\,CaO + 3\,O_2.$$

Sobald nach längerem Kochen mit der Säure der Kalk aufgelöst ist und die Flüssigkeit deutlich sauer reagirt, filtrirt man den Niederschlag und wäscht mit heissem Wasser.

Das auf nassem Wege hergestellte Chromoxyd ist weniger schön, als das auf trockenem Wege erhaltene. Aus der sehr grossen Zahl von Darstellungsmethoden seien hier nur die wichtigsten wiedergegeben:

Aus einer Lösung von Chromalaun wird mit Natriumkarbonat graugrünes Chromhydroxyd gefällt und dieses nach dem Trocknen durch Glühen in Chromoxyd verwandelt.

Kaliumbichromat wird mit Salzsäure versetzt und Alkohol in kleinen Portionen so lange zugegeben, bis die grüne Farbe der entstandenen Chromchloridlösung die grösste Intensität erreicht hat. Mit Sodalösung wird Chromoxydhydrat gefällt und dieses durch Glühen in Chromoxyd verwandelt. Zur Erzielung eines schönen Grüns müssen sämmtliche angewandten Salze absolut eisenfrei sein, was das Produkt ausserordentlich vertheuert. Daher findet reines Chromoxyd als Farbstoff weniger Anwendung, als eine Reihe von Chrompräparaten, welche das Chromoxydhydrat im Gemenge mit anderen Verbindungen enthalten.

Guignet's Grün, Chromoxydhydrat, $Cr_2O(OH)_4$, wird nach dem von Guignet angegebenen Verfahren durch Zusammenschmelzen von Kaliumbichromat und Borsäure in schwacher Rothgluth dargestellt:

$$K_2Cr_2O_7 + 16\,B(OH)_3 = Cr_2(B_4O_7)_3 + K_2B_4O_7 + 24\,H_2O + 3\,O.$$

Durch Behandeln mit Wasser erhält man daraus Chromoxydtetrahydrat:

$$Cr_2(B_4O_7)_3 + 20\,H_2O = Cr_2O(OH)_4 + 12\,B(OH)_3.$$

Man schmilzt in Retorten- oder Muffelöfen bei einer Temperatur zwischen 500 und 700°. Die glühende Masse wird in Wasser gebracht und damit zur Entfernung der hartnäckig zurückgehaltenen Borsäure wiederholt ausgekocht.

Das Grün ist in jeder Beziehung ein ganz ausgezeichneter Farbstoff, sowohl gegen Licht und Witterungseinflüsse, als auch gegen chemische Reagentien völlig beständig, daher im Banknotendruck, in der Chromolithographie, in der Tapetenfabrikation u. s. w. in ausgebreiteter Verwendung.

Smaragdgrün ist ein Chromoxydhydrat, das durch Fällen einer Chromsalzlösung mit Zinkoxydhydrat erhalten wird; der Niederschlag ist nach sorgfältigem Waschen und Trocknen als Malerfarbe sehr geschätzt.

Chromgrün in Lack ist ein Gemenge von Chromoxyd und Thonerde. Man erhält es, wenn man ein Gemisch der Lösungen von Alaun und eines Chromoxydsalzes mit Sodalösung fällt und das ausgefallene Gemenge von Chromoxydhydrat und Thonerdehydrat glüht. Je mehr Thonerde vorhanden ist, desto hellere Nuance hat der Farbstoff.

Chromphosphat ist der Hauptbestandtheil einiger weniger wichtigen grünen Farbstoffe:

a) Arnaudon's Grün, metaphosphorsaures Chromoxyd. 128 Thle. neutralen Ammoniumphosphats werden mit 149 Thln. Kaliumbichromat innigst gemischt und das Gemisch auf 170 bis 180° so lange erhitzt, bis die Farbe gleichmässig grün geworden ist. Nach dem Auslaugen der Schmelze mit heissem Wasser hinterbleibt der reine Farbstoff.

b) Plessy's Grün, phosphorsaures Chromoxyd im Gemenge mit wechselnden Mengen von Chromoxyd und Kaliumphosphat. Kaliumbichromat wird mit saurem phosphorsaurem Kalk und Rohrzucker oder Stärkezucker als Reduktionsmittel behandelt, bis die Masse grün geworden ist.

c) Schnitzer's Grün wird nach folgender Vorschrift hergestellt: 36 Thle. Natriumsulfat werden in ihrem Krystallwasser geschmolzen

und der Schmelze 15 Thle. Kaliumbichromat und 14 Thle. Seignettsalz zugegeben. Bei weiterem Schmelzen geht die Farbe der Masse durch Gelb in Grün über. Ist der gewünschte Ton erreicht, so wird auf die Masse Salzsäure gegossen, so viel davon aufgesaugt wird, und das Ganze nach einigem Stehen erst mit kaltem, dann mit heissem Wasser ausgelaugt.

Neuerdings sind schöne Farbstoffe dargestellt worden, die aus Chromkieselphosphaten und ihren Doppelsalzen mit den Phosphaten der Erden bestehen.

Chromblau wird nach J. Garnier (C. r. **111.** 791) durch Mischen von 48,62 Thln. Kaliumchromat, 65 Thln. Flussspath und 157 Thln. Kieselsäure und durch Schmelzen dieses Gemisches in einem mit Kohlenstaub gefütterten Tiegel erhalten.

Chromgelb, Königsgelb, Citronengelb, Neugelb, Parisergelb, Leipzigergelb, Kölnergelb, amerikanisches Gelb, Bleichromat, $PbCrO_4$, wird nur durch Umsetzung einer — löslichen oder unlöslichen — Bleiverbindung mit neutralem oder sauerem Kaliumchromat dargestellt. Man verwendet Bleiacetat, Bleichlorid, Bleinitrat, Bleioxyd (Bleiglätte), Bleiweiss, Bleisulfat. Die schönsten Gelbe, sowohl in chemischer wie in physikalischer Beziehung, sind die aus Bleiacetat dargestellten, doch auch in Folge des hohen Bleizuckerpreises die theuersten. Der Prozess ihrer Darstellung verläuft nach der Gleichung:

$$2\,Pb(C_2H_3O_2)_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2O = 2\,PbCrO_4 + 2\,KC_2H_3O_2 + 2\,C_2H_4O_2.$$

Doch werden so nur die feinsten Marken hergestellt, während im übrigen das, ebenfalls lösliche Bleinitrat das am häufigsten verwandte Rohmaterial ist. Das Verfahren an sich beruht auf der Ausfällung einer Bleilösung mit einer Chromatlösung, wobei es für die Erzielung eines guten Resultats erforderlich ist, stets mit einem Ueberschusse an Bleisalz und nicht mit konzentrirten Lösungen zu arbeiten, die Temperatur der Flüssigkeit möglichst wenig über die der Luft steigen zu lassen und noch einige Zeit nach der Fällung kräftig und anhaltend zu rühren. — Chlorblei, das als Abfallprodukt anderer Fabrikationszweige billig zu erhalten ist, giebt eine geringe Chromgelbsorte, die nur zur Herstellung von Chromorange zu brauchen ist; dasselbe wird, ebenso wie die anderen unlöslichen Bleiverbindungen, in feiner Suspension mit der Chromatlösung behandelt. Beim Bleiweissverfahren wird ein Theil dieses Salzes durch Salpetersäure oder Essigsäure in lösliches Nitrat oder Acetat verwandelt und dieses mit Kaliumchromat gefällt; die hiebei frei werdende Säure zersetzt neue Mengen des Karbonats, die wiederum mit Kaliumchromat gefällt werden u. s. f. bis zur Beendigung der Fällung.

Die Gestehungspreise der aus den verschiedenen Materialien erhaltenen Bleichromgelbe berechnet Weber, unter der Voraussetzung, dass je 100 kg Bleiglätte 35 Mark, 100 kg 30 %ige Essigsäure 25 Mark, 100 kg 60 %ige Salpetersäure 26 Mark kosten. Danach stellen sich 100 kg Bleioxyd in der zur Fabrikation von Chromgelb geeigneten Form:

	100 kg Bleioxyd
Essigsaures Blei (Bleizucker), 100 kg Handelsprodukt 56 Mk.	auf 96 Mk.
Essigsaures Blei, dargestellt in Lösung für den Selbstverbrauch	„ 80

	100 kg Bleioxyd
Bleinitrat, 100 kg Handelsprodukt 50 Mk. . .	auf 75 Mk.
Bleinitrat, dargestellt in Lösung für den Selbstverbrauch	„ 64
Basisches Acetatverfahren	„ 51
Basisches Chlorbleiverfahren	„ 40
Bleiweissverfahren	„ 55

Für hellere Nuancen wendet man Chromsalzlösungen an, die zugleich ein Sulfat in Lösung haben, bezw. mit gewissen Mengen freier Schwefelsäure gemischt sind. Beim Zusatz der Bleilösung fällt dann schwefelsaures Blei mit aus, das dem Chromgelb einen Farbenton verleiht, der um so heller ist, je mehr Schwefelsäure die Chromlösung enthielt; ob das Bleisulfat-Bleichromat eine chemische Verbindung oder ein blosses mechanisches Gemenge ist, bedarf noch der Aufklärung.

Chromroth, Chromorange, Chromzinnober, basisches Bleichromat, $PbCrO_4 + Pb(OH)_2$. Beim Behandeln von Chromgelb mit kaustischen oder kohlensauren Alkalien wird 1 Mol. Chromsäure unter Bildung von basischem Bleichromat abgespalten. Die gelbe Farbe geht dabei in Roth über. Analog der Bildung von Chromgelb aus Bleiacetat und Kaliumchromat kann man bei Anwendung von basischem Bleiacetat direkt Chromorange darstellen nach der allgemeinen Gleichung:

$$[Pb(C_2H_3O_2)_2 + nPbO] + Na_2CrO_4 = PbCrO_4, nPbO + 2NaC_2H_3O_2,$$

wobei n von 2 abwärts jede Grösse annehmen kann. Setzt man $n = 1$, so erhält man die basische Verbindung $PbCrO_4$, $Pb(OH)_2$, das Chromroth; für $n = 2$ hat man die Gleichung etwas zu modifiziren, da sonst überschüssiges Bleioxyd entstehen müsste, das die Nuance trüben würde:

$$Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2PbO + 1^1/_2 Na_2CrO_4 + 2H_2O = 1^1/_2 [PbCrO_4 \cdot Pb(OH)_2] + 2NaC_2H_3O_2 + NaOH.$$

Das frei werdende Aetznatron übt auf den Verlauf der Reaktion eine günstige Wirkung aus; man erhält bei einem nach dieser Gleichung hergestellten Chromorange eine schöne, feurigere Farbe als sonst. Zu beachten ist, dass bei diesem „direkten“ Verfahren der Chromrothbereitung die Temperatur unbedingt auf etwa 80° erhöht werden muss. Wählt man $n < 1$, so entstehen Farbstoffe, deren Töne die Abstufungen zwischen dem Chromgelb $PbCrO_4$ und dem Chromroth $PbCrO_4$, $Pb(OH)_2$ bilden.

Gewöhnlich wird aber die Darstellung des Chromorange unter Benutzung von Chromgelb ausgeführt („indirektes“ Verfahren). Je nach der gewünschten Farbennuance fügt man zu dem in einer Kufe befindlichen Niederschlage von Chromgelb wechselnde Mengen von Aetznatron, die vorher durch einen empirischen Versuch im Kleinen bestimmt sind, rührt einmal gut um und lässt mehrere Stunden ruhig stehen. Die über dem Niederschlage befindliche Lösung von Natriumchromat wird zum Zersetzen weiteren Bleiacetats benutzt, der Niederschlag auf Spitzbeutelfiltern ausgewaschen und getrocknet.

Auch die durch Bleisulfat heller gefärbten Chromgelbe lassen sich mit Erfolg nach diesem Verfahren bearbeiten; man hat, wie

folgende Gleichungen zeigen, noch den Vortheil, dass überhaupt keine Chromsäure austritt:

I. $2(PbCrO_4, PbSO_4) + 2 NaOH = Pb_2(OH)_2CrO_4 + 2 PbSO_4 + Na_2CrO_4$,
II. $2 PbSO_4 + Na_2CrO_4 = PbCrO_4, PbSO_4 + Na_2SO_4$,
III. $PbCrO_4, PbSO_4 + 2 NaOH = Pb(OH)_2CrO_4 + Na_2SO_4$.

Grüner Zinnober entsteht durch Mischung von Chromgelb mit einem blauen Farbstoffe, wie Berlinerblau, der dem Chromgelb nach der Fällung oder der Bleisalzlösung vor der Fällung beigemengt werden kann. Das Feuer dieser Farbe wird durch einen kleinen Zusatz von Indigocarmin bedeutend erhöht.

Manganfarben.

Manganweiss, Manganoxydulkarbonat. Das bei der Chlorgewinnung in grossen Mengen gebildete Manganchlorür wird mit Sodalösung gefällt, wobei sich Manganweiss ausscheidet. Man setzt zunächst eine kleine Menge Sodalösung zu, damit zuerst das im rohen Manganchlorür stets anwesende Eisen fällt, lässt einige Tage stehen und fällt dann das Manganweiss. Eisen würde dem Farbstoff einen gelben Stich verleihen.

Mangansulfid kann nach Clermont und Guiot (Bl. 5. 480) durch mässiges Erhitzen in einem Kohlensäure- oder Schwefelwasserstoffstrom zu einem licht- und luftbeständigen Farbstoff umgewandelt werden, der beim Tapetendruck Verwendung finden soll.

Manganviolett, Nürnbergerviolett, phosphorsaures Manganoxyd. Reiner Braunstein wird mit Phosphorsäure geschmolzen, die Schmelze mit kohlensaurem Ammoniak ausgekocht, die Lösung abfiltrirt, eingedampft und der Rückstand wiederum geschmolzen. Nach dem Auskochen mit Wasser hinterbleibt ein schönes violettes Pulver, das eine geschätzte Malerfarbe bildet.

Eisenfarben.

Sideringelb, Chromsaures Eisenoxyd, $Fe_2(CrO_4)_3$. Eine ganz neutrale Lösung von Eisenchlorid wird, so lange noch ein Niederschlag entsteht, zu einer heissen, konzentrirten Lösung von Kaliumbichromat gefügt. Es fällt ein feurig-gelber Niederschlag, der von Kletzinsky als Aquarell- und schnell trocknende Oelfarbe empfohlen wird. In Verbindung mit Wasserglas ist es eine ausgezeichnete Anstrichfarbe, weil es mit diesem allmälig eine steinartige Masse bildet.

Eisencyanfarben. Giesst man eine Lösung von gelbem Blutlaugensalz in eine Eisenoxydsalzlösung, so entsteht ein tief blau gefärbter Niederschlag, der absolut unlöslich ist, wenn das Eisenoxydsalz im Ueberschuss vorhanden ist, aber in Wasser löslich wird, sobald das Blutlaugensalz vorherrscht. Trennt man den unter letzterer Bedingung erhaltenen Niederschlag von der Flüssigkeit und wäscht ihn mit Wasser aus, so läuft das Waschwasser so lange ungefärbt ab, als noch irgend welche andere Salzlösungen dem blauen Niederschlage anhängen. Erst wenn diese ausgewaschen sind, färbt sich das Wasser blau, indem es den Niederschlag aufzulösen beginnt. Die Niederschläge sind als „un-

lösliches und lösliches Berlinerblau" bekannt und sind Ferriferrocyanid $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$.

Behandelt man ein Eisenoxydulsalz mit gelbem Blutlaugensalz, so erhält man bei völliger Abwesenheit von freiem Sauerstoff in den Lösungen einen weissen Niederschlag von Ferroeisencyankalium $K_2Fe_2(CN)_6$, der an der Luft sofort zu Berlinerblau oxydirt wird: „*basisches Berlinerblau*", Ferroferrocyanür $Fe_2Fe(CN)_6$.

Unlösliches Berlinerblau, *Pariserblau*, *Preussischblau*, *Neublau*, *Oelblau*, *Miloriblau*, *Erlangerblau*, *Hamburgerblau*.

Nach *Weber* werden besonders drei Sorten Berlinerblau hergestellt: Mit Ultramarinton (Stahlblau) für Zinkgrün; mit tiefem Indigoton für Lithographiedruck; dunkelrothstichiges Blau für Chromgrüne.

Die Fabrikation derselben schlägt folgende Wege ein:

a) *Stahlblau*. 100 kg Ferrocyankalium werden in 1500 l Wasser gelöst und in einen Bottich von 40 hl Inhalt abgelassen. Die Ferrocyankaliumlösung wird zum Sieden erhitzt, 25 kg Salzsäure (spez. Gew. 1,15) zugefügt und 1/2 Stunde mit Dampf gekocht. Inzwischen wurde eine Lösung von 65 kg Eisenchlorür in 5 hl Wasser gelöst, zum Sieden erhitzt und der Lösung des Ferrocyankaliums unter gutem Rühren zugefügt. Nach einem anderen, einen etwas helleren Ton liefernden Verfahren wird Ferrocyankalium mit Eisenchlorür in zwei über dem Fällungsbottich stehenden Gefässen in je 3 hl Wasser gelöst; der Fällungsbottich wird zur Hälfte mit Wasser gefüllt, 25 kg Salzsäure zugefügt, und während diese Lösung in vollem Kochen ist, werden die beiden vorbereiteten Lösungen gleichzeitig in den Fällungsbottich abfliessen gelassen. Stets muss nach der Fällung, unter fortgesetztem Rühren, das Kochen für 1/2 Stunde weiter unterhalten werden. Dann wird mit kaltem Wasser bis zum Rande angefüllt und der Weissteig zwei Tage der Ruhe überlassen. Am dritten Tage wird das überstehende Wasser abgehebert, 25 kg Salzsäure zugesetzt, 1/2 Stunde unter Rühren mit direktem Dampf gekocht und eine Lösung von 12 kg Kaliumchlorat in 100 l siedendem Wasser langsam und unter fortwährendem Kochen zugefügt. Die Oxydation beginnt sofort und ist nach ungefähr 20 Minuten langem Kochen beendigt, während welcher Zeit beständig gerührt werden muss. Es wird mit kaltem Wasser bis zum Rande aufgefüllt, das Blau absitzen gelassen und dann so lange gewaschen, bis es völlig säurefrei ist. — Die Beschaffenheit des verwendeten Wassers ist von erheblicher Wichtigkeit, weil es unter gewissen Umständen einem Blau alles Feuer und allen Glanz nehmen kann. So wirkt alles Calciumkarbonat bezw. -bikarbonat haltende Wasser, während Calciumsulfat kaum von Einfluss ist. Wo die Verwendung Calciumkarbonat haltenden Wassers unvermeidlich ist, hat man vor jedem frischen Wasserzusatz 1 bis 2 kg 30%ige Essigsäure zuzugeben.

b) *Indigoton*. Man löst 100 kg Ferrocyankalium und 90 kg Eisenvitriol in je 5 hl Wasser, fügt zur Lösung des Ferrocyankaliums 25 kg Schwefelsäure von 66° Bé., und zur Lösung des Eisenvitriols 10 kg der gleichen Schwefelsäure und eine Lösung von 1,5 kg Zinnsalz in 20 l Wasser. Inzwischen ist der Fällungsbottich zur Hälfte mit Wasser gefüllt und dieses zum Sieden erhitzt; unter fortgesetztem Sieden lässt man die beiden Lösungen gleichzeitig einfliessen und fährt mit dem Kochen und Rühren 30 Minuten fort. Das Zinnsalz hat in

erster Linie den Zweck, etwa vorhandenes Eisenoxydsalz zu reduziren; ausserdem geht das Zinn ins Blau über und übt einen nicht unwesentlichen Einfluss auf die Nuance aus. Der erhaltene Weissteig bleibt, nachdem der Bottich mit kaltem Wasser aufgefüllt worden, zwei Tage stehen und wird dann nach dem Abzug des Wassers oxydirt. Hiefür werden zwei Verfahren benutzt, deren eines Salpetersäure, das andere Chromsäure anwendet. Zur Oxydation mit Salpetersäure lässt man den Weissteig in einen verbleiten Bottich oder besser in einen rechteckigen verbleiten Kasten fliessen, wobei der Weissteig so konzentrirt, als ohne Filtration möglich, zu halten ist. Da stets Ströme von salpetriger Säure entweichen, ist für deren Abzug zu sorgen. Ist der Weissteig in den Kasten gebracht, so wird durch einen Bleitrichter 50 kg Schwefelsäure (66° Bé.) eingefüllt, der Weissteig damit während 1/4 Stunde gekrückt und dann 32 kg Salpetersäure (40° Bé.), ebenfalls durch das Trichterrohr, eingefüllt und innig mit dem Weissteig verkrückt. Nach 10 bis 20 Minuten pflegt die Entwickelung von Untersalpetersäure zu beginnen, die häufig sehr stürmisch wird. Nach Beendigung der Oxydation kommt das Blau in die Auswaschbottiche zurück, in denen es vollständig neutral gewaschen wird.

c) Rothstich. Die Fällung dieses Blaus wird in derselben Weise ausgeführt, ebenfalls unter Anwendung von Eisenvitriol, auch die Behandlung des Weissteiges ist völlig dieselbe. Als Oxydationsmittel verwendet man Eisenoxydsulfat, das zwar nicht so energisch wirkt, als Kaliumchlorat oder Salpetersäure, aber ein für die gewöhnlichen Grüne vorzügliches Blau liefert und auch nicht unwesentlich höhere Ausbeute ergiebt. Vor der Oxydation wird das letzte Waschwasser vom Weissteige so vollständig als möglich abgehebert und dieser nach Zusatz von 25 kg Schwefelsäure (66° Bé.) zum Sieden erhitzt. Bei lebhaftem Kochen werden 150 kg Eisenoxydsulfat zugesetzt und unter kräftigem Rühren mindestens 1/2 Stunde lang gekocht. Das Blau ist dann oxydirt, wovon man sich aber vortheilhaft jedesmal durch Prüfung mit Rhodankalium überzeugt.

Lösliches Berlinerblau erhält man nach Brücke, wenn man Lösungen von 2,17 kg gelbem Blutlaugensalz in 11 l Wasser und 100 g Eisenchlorid in 1 l Wasser bereitet, zur letzteren Lösung das doppelte Volumen gesättigter Glaubersalzlösung giebt und von diesem Gemisch so lange zur Lösung des Blutlaugensalzes giebt, als noch ein Niederschlag entsteht. Man kann es auch aus unlöslichem Berlinerblau erhalten. Dasselbe wird 1 bis 2 Tage mit konzentrirter Schwefelsäure behandelt, gut ausgewaschen, getrocknet und in Oxalsäure gelöst. Das zweckmässigste Mengenverhältniss ist: 8 Thle. Berlinerblau, 1 Thl. Oxalsäure und 256 Thle. Wasser. Die Anwendung dieses Blaus ist eine beschränktere als die der unlöslichen Modifikation; es dient zum Färben anatomischer Präparate und wohl auch als blaue Tinte.

Turnbull's Blau. Beim Zusammengiessen einer Eisenoxydulsalzlösung mit einer solchen von rothem Blutlaugensalz erhält man einen blauen Niederschlag von Ferroferricyanür:

$$Fe_2(CN)_{12}K_6 + 3\,FeSO_4 = 3\,K_2SO_4 + Fe_3Fe_2(CN)_{12}.$$

Mat hat bei der Darstellung dafür zu sorgen, dass das Eisenoxydulsalz im Ueberschuss bleibt, andernfalls erhält man ein lösliches Blau.

Der Farbstoff ist ziemlich theuer in Folge des hohen Preises des rothen Blutlaugensalzes, das aus dem gelben durch Einleiten von Chlorgas hergestellt werden muss.

Alle Eisencyanfarben finden ausgedehnte Anwendung zur Oelmalerei, Wassermalerei, Tapetendruck, Chromolithographie u. s. w.; sie werden ausserdem zur Herstellung schöner grüner Töne mit vielen gelben Farbstoffen gemischt.

Gesetz, betreffend die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben bei der Herstellung von Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen. Vom 5. Juli 1887.

§ 1. Gesundheitsschädliche Farben dürfen zur Herstellung von Nahrungs- und Genussmitteln, welche zum Verkaufe bestimmt sind, nicht verwendet werden.

Gesundheitsschädliche Farben im Sinne dieser Bestimmung sind diejenigen Farbstoffe und Farbzubereitungen, welche Antimon, Arsen, Baryum, Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Quecksilber, Uran, Zink, Zinn, Gummigutti, Korallin, Pikrinsäure enthalten.

Der Reichskanzler ist ermächtigt, nähere Vorschriften über das bei der Feststellung des Vorhandenseins von Arsen und Zinn anzuwendende Verfahren zu erlassen.

§ 2. Zur Aufbewahrung oder Verpackung von Nahrungs- und Genussmitteln, welche zum Verkauf bestimmt sind, dürfen Gefässe, Umhüllungen oder Schutzbedeckungen, zu deren Herstellung Farben der im § 1, Absatz 2 bezeichneten Art verwendet sind, nicht benutzt werden.

Auf die Verwendung von schwefelsaurem Baryum (Schwerspath, Blanc fix), Barytfarblacken, welche von kohlensaurem Baryum frei sind, Chromoxyd, Kupfer, Zinn, Zink und deren Legirungen zu Metallfarben, Zinnober, Zinnoxyd, Schwefelzinn, als Musivgold, sowie auf alle in Glasmassen, Glasuren oder Emails eingebrannte Farben und auf den äusseren Anstrich von Gefässen aus wasserdichten Stoffen findet diese Bestimmung nicht Anwendung.

§ 3. Zur Herstellung von kosmetischen Mitteln (Mittel zur Reinigung, Pflege oder Färbung der Haut, des Haares oder der Mundhöhle), welche zum Verkauf bestimmt sind, dürfen die im § 1, Absatz 2 bezeichneten Stoffe nicht verwendet werden.

Auf schwefelsaures Baryum (Schwerspath, Blanc fix), Schwefelcadmium, Chromoxyd, Zinnober, Zinkoxyd, Zinnoxyd, Schwefelzink, sowie auf Kupfer, Zinn, Zink und deren Legirungen in Form von Puder findet diese Bestimmung nicht Anwendung.

§ 4. Zur Herstellung von zum Verkauf bestimmten Spielwaaren (einschliesslich der Bilderbogen, Bilderbücher und Tuschfarben für Kinder), Blumentopfgittern und künstlichen Christbäumen dürfen die im § 1, Absatz 2 bezeichneten Waaren nicht verwendet werden.

Auf die im § 2, Absatz 2 bezeichneten Stoffe, sowie auf Schwefelantimon und Schwefelcadmium als Färbemittel der Gummimasse, Bleioxyd in Firniss, Bleiweiss als Bestandtheil des sogen. Wachsgusses, jedoch nur, sofern dasselbe nicht 1 Gewichtstheil in 100 Gewichtstheilen der Masse übersteigt, chromsaures Blei (für sich oder in Verbindung mit schwefelsaurem Blei) als Oel- oder Lackfarbe oder mit Lack- und Firnissüberzug, die in Wasser unlöslichen Zinkverbindungen, bei Gummispielwaaren jedoch nur, soweit sie als Färbemittel der Gummimasse, als Oel- oder Lackfarben oder mit Lack- und Firnissüberzug verwendet werden, alle in Glasuren oder Emails eingebrannten Farben findet diese Bestimmung nicht Anwendung.

Soweit zur Herstellung von Spielwaaren die in den §§ 7 und 8 bezeichneten Gegenstände verwendet werden, finden auf letztere lediglich die Vorschriften der §§ 7 und 8 Anwendung.

§ 5. Zur Herstellung von Buch- und Steindruck auf den in den §§ 2, 3 und 4 bezeichneten Gegenständen dürfen nur solche Farben nicht verwendet werden, welche Arsen enthalten.

§ 6. Tuschfarben jeder Art dürfen als frei von gesundheitsschädlichen Stoffen, bezw. giftfrei nicht verkauft oder feil gehalten werden, wenn sie den Vorschriften in § 4, Absatz 1 und 2 nicht entsprechen.

§ 7. Zur Herstellung von zum Verkauf bestimmten Tapeten, Möbelstoffen, Teppichen, Stoffen zu Vorhängen oder Bekleidungsgegenständen, Masken, Kerzen, künstlichen Blättern, Blumen und Früchten dürfen Farben, welche Arsen enthalten, nicht verwendet werden.

Auf die Verwendung arsenhaltiger Beizen oder Fixirungsmittel zum Zweck des Färbens oder Bedruckens von Gespinnsten oder Geweben findet diese Bestimmung nicht Anwendung. Doch dürfen derartig bearbeitete Gespinnste oder Gewebe zur Herstellung der im Absatz 1 bezeichneten Gegenstände nicht verwendet werden, wenn sie das Arsen in wasserlöslicher Form oder in solcher Menge enthalten, dass sich in 100 qcm des fertigen Gegenstandes mehr als 2 mg Arsen vorfinden. Der Reichskanzler ist ermächtigt, nähere Vorschriften über das bei der Feststellung des Arsengehaltes anzuwendende Verfahren zu erlassen.

§ 8. Die Vorschriften des § 7 finden auch auf die Herstellung von zum Verkauf bestimmten Schreibmaterialien, Lampen und Lichtschirmen, sowie Lichtmanschetten Anwendung.

Die Herstellung der Oblaten unterliegt den Bestimmungen in § 1, jedoch, sofern sie nicht zum Genusse bestimmt sind, mit der Massgabe, dass die Verwendung von schwefelsaurem Baryum (Schwerspath, Blanc fix), Chromoxyd und Zinnober gestattet ist.

§ 9. Arsenhaltige Wasser- oder Leimfarben dürfen zur Herstellung des Anstrichs von Fussböden, Decken, Wänden, Thüren, Fenstern der Wohn- oder Geschäftsräume, von Roll-, Zug- oder Klappläden oder Vorhängen, von Möbeln und sonstigen häuslichen Gebrauchsgegenständen nicht verwendet werden.

§ 10. Auf die Verwendung von Farben, welche die im § 1, Absatz 2 bezeichneten Stoffe nicht als konstituirende Bestandtheile, sondern nur als Verunreinigungen und zwar höchstens in einer Menge enthalten, welche sich bei den in der Technik gebräuchlichen Darstellungsverfahren nicht vermeiden lässt, finden diese Bestimmungen der §§ 2 bis 9 nicht Anwendung.

§ 11. Auf Färbung von Pelzwaren finden die Vorschriften dieses Gesetzes nicht Anwendung.

(Folgen die Strafen.)

Anleitung für die Untersuchung von Farben, Gespinnsten und Geweben auf Arsen und Zinn [1]:

(§ 1, Abs. 3, § 7, Abs. 2 des Gesetzes, betreffend die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben bei der Herstellung von Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen, vom 5. Juli 1887.)

A. Verfahren zur Feststellung des Vorhandenseins von Arsen und Zinn in gefärbten Nahrungs- oder Genussmitteln. (§ 1 des Gesetzes.)

I. Feste Körper.

1. Bei festen Nahrungs- oder Genussmitteln, welche in der Masse gefärbt sind, werden 20 g in Arbeit genommen, bei oberflächlich gefärbten wird die Farbe abgeschabt und ist so viel des Abschabsels in Arbeit zu nehmen, als einer Menge von 20 g des Nahrungs- oder Genussmittels entspricht. Nur wenn solche Mengen nicht verfügbar gemacht werden können, darf die Prüfung auch an geringeren Mengen vorgenommen werden.

2. Die Probe ist durch Reiben oder sonst in geeigneter Weise fein zu zertheilen und in einer Schale aus echtem Porzellan mit einer zu messenden Menge reiner Salzsäure von 1,10 bis 1,12 spez. Gew. und so viel destillirtem Wasser zu versetzen, dass das Verhältniss der Salzsäure zum Wasser etwa wie 1 : 3 ist. In der Regel werden 25 cc Salzsäure und 75 cc Wasser dem Zwecke entsprechen.

Man setzt 0,5 g chlorsaures Kalium hinzu, bringt die Schale auf ein Wasserbad und fügt — sobald ihr Inhalt die Temperatur des Wasserbades an-

[1]) Bekanntmachung des Reichskanzlers vom 10. April 1888.

genommen hat — von 5 zu 5 Minuten weitere kleine Mengen von chlorsaurem Kali zu, bis die Flüssigkeit hellgelb, gleichförmig und dünnflüssig geworden ist. In der Regel wird ein Zusatz von im Ganzen 2 g des Salzes dem Zwecke entsprechen. Das verdampfende Wasser ist dabei von Zeit zu Zeit zu ersetzen. Wenn man den genannten Punkt erreicht hat, so fügt man nochmals 0,5 g chlorsaures Kalium hinzu und nimmt die Schale alsdann von dem Wasserbade. Nach völligem Erkalten bringt man ihren Inhalt auf ein Filter, lässt die Flüssigkeit in eine Kochflasche von etwa 400 cc völlig ablaufen und erhitzt sie auf dem Wasserbade, bis der Geruch nach Chlor nahezu verschwunden ist. Das Filter sammt dem Rückstande, welcher sich in der Regel zeigt, wäscht man mit heissem Wasser gut aus, verdampft das Waschwasser im Wasserbade bis auf etwa 50 cc und vereinigt diese Flüssigkeit sammt einem etwa darin entstandenen Niederschlage mit dem Hauptfiltrate. Man beachte, dass die Gesammtmenge der Flüssigkeit mindestens das Sechsfache der angewendeten Salzsäure betragen muss. Wenn z. B. 25 cc Salzsäure verwendet werden, so muss das mit dem Waschwasser vereinigte Filtrat mindestens 150, besser 200 bis 250 cc betragen.

3. Man leitet nun durch die auf 60 bis 80 ° C. erwärmte und auf dieser Temperatur erhaltene Flüssigkeit 3 Stunden lang einen langsamen Strom von reinem, gewaschenem Schwefelwasserstoffgas, lässt hierauf die Flüssigkeit unter fortwährendem Einleiten des Gases erkalten und stellt die dieselbe enthaltende Kochflasche, mit Filtrirpapier leicht bedeckt, mindestens 12 Stunden an einen mässig warmen Ort.

4. Ist ein Niederschlag entstanden, so ist derselbe auf ein Filter zu bringen, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser auszuwaschen und dann in noch feuchtem Zustande mit mässig gelbem Schwefelammonium zu behandeln, welches vorher mit etwas ammoniakalischem Wasser verdünnt worden ist. In der Regel werden 4 cc Schwefelammonium, 2 cc Ammoniakflüssigkeit von etwa 0,96 spez. Gew. und 15 cc Wasser dem Zwecke entsprechen. Den bei der Behandlung mit Schwefelammonium verbleibenden Rückstand wäscht man mit schwefelammoniumhaltigem Wasser aus und verdampft das Filtrat und das Waschwasser in einem tiefen Porzellanschälchen von etwa 6 cm Durchmesser bei gelinder Wärme bis zur Trockne. Das nach der Verdampfung zurückbleibende übergiesst man, unter Bedeckung der Schale mit einem Uhrglase, mit etwa 3 cc rother, rauchender Salpetersäure und dampft dieselbe bei gelinder Wärme behutsam ab. Erhält man hiebei einen im feuchten Zustande gelb erscheinenden Rückstand, so schreitet man zu der sogleich zu beschreibenden Behandlung. Ist der Rückstand dagegen dunkel, so muss er von neuem so lange der Einwirkung von rother, rauchender Salpetersäure ausgesetzt werden, bis er in feuchtem Zustande gelb erscheint.

5. Man versetzt den noch feuchten Rückstand mit fein zerriebenem kohlensauren Natron, bis die Masse stark alkalisch reagirt, fügt 2 g eines Gemenges von 3 Thln. kohlensaurem mit 1 Thl. salpetersaurem Natrium hinzu und mischt unter Zusatz von etwas Wasser, so dass eine gleichartige, breiige Masse entsteht. Die Masse wird in dem Schälchen getrocknet und vorsichtig bis zum Sintern oder beginnenden Schmelzen erhitzt. Eine weitergehende Steigerung der Temperatur ist zu vermeiden. Man erhält so eine farblose oder weisse Masse. Sollte dies ausnahmsweise nicht der Fall sein, so fügt man noch etwas salpetersaures Natrium hinzu, bis der Zweck erreicht ist[1]).

6. Die Schmelze weicht man in gelinder Wärme mit Wasser auf und filtrirt durch ein neues Filter. Ist Zinn zugegen, so befindet sich dieses nun im Rückstande auf dem Filter in Gestalt weissen Zinnoxyds, während das Arsen als arsensaures Natrium im Filtrat enthalten ist. Wenn ein Rückstand auf dem Filter verblieben ist, so muss berücksichtigt werden, dass auch in das Filtrat kleine Mengen von Zinn übergegangen sein können. Man wäscht den Rückstand einmal mit kaltem Wasser, dann dreimal mit einer Mischung von gleichen Theilen Wasser und Alkohol aus, dampft die Waschflüssigkeit so weit ein, dass das mit dieser vereinigte Filtrat etwa 10 cc beträgt und fügt verdünnte Salpetersäure tropfenweise hinzu, bis die Flüssigkeit eben sauer reagirt. Sollte hiebei ein geringer Niederschlag von Zinnoxydhydrat entstehen, so filtrirt man denselben ab und wäscht ihn wie oben angegeben aus. Wegen der weiteren Behandlung zum Nachweise des Zinns vergl. Nr. 10.

---

[1]) Sollte die Schmelze trotzdem schwarz bleiben, so rührt dies in der Regel von einer geringen Menge Kupfer her, da Schwefelkupfer in Schwefelammonium nicht ganz unlöslich ist.

7. Zum Nachweise des Arsens wird dasselbe zunächst in arsenmolybdänsaures Ammonium übergeführt. Zu diesem Zwecke vermischt man die nach obiger Vorschrift mit Salpetersäure angesäuerte, durch Erwärmen von Kohlensäure und salpetriger Säure befreite, darauf wieder abgekühlte, klare (nöthigenfalls filtrirte) Lösung, welche etwa 15 cc betragen wird, in einem Kochfläschchen mit etwa dem gleichen Raumtheile einer Auflösung von molybdänsaurem Ammonium in Salpetersäure[1]) und lässt zunächst 3 Stunden ohne Erwärmen stehen. Enthielte nämlich die Flüssigkeit in Folge mangelhaften Auswaschens des Schwefelwasserstoffniederschlages etwas Phosphorsäure, so würde sich diese als phosphormolybdänsaures Ammonium abscheiden, während bei richtiger Ausführung der Operationen ein Niederschlag nicht entsteht.

8. Die klare bezw. filtrirte Flüssigkeit erwärmt man auf dem Wasserbade, bis sie etwa 5 Minuten lang die Temperatur des Wasserbades angenommen hat[2]). Ist Arsen vorhanden, so entsteht ein gelber Niederschlag von arsenmolybdänsaurem Ammonium, neben welchem sich meist auch weisse Molybdänsäure ausscheidet. Man giesst die Flüssigkeit nach einstündigem Stehen durch ein Filterchen von dem der Hauptsache nach in der kleinen Kochflasche verbleibenden Niederschlage ab, wäscht diesen zweimal mit kleinen Mengen einer Mischung von 100 Thln. Molybdänlösung, 20 Thln. Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. und 80 Thln. Wasser aus, löst ihn dann unter Erwärmen in 2 bis 4 cc wässriger Ammonflüssigkeit von etwa 0,96 spez. Gew., fügt etwa 4 cc Wasser hinzu, giesst, wenn erforderlich, nochmals durch das Filterchen, setzt 1/4 Raumtheil Alkohol und dann 2 Tropfen Chlormagnesium-Chlorammonium-Lösung hinzu. Das Arsen scheidet sich sogleich oder beim Stehen in der Kälte als weisses, mehr oder weniger krystallinisches arsensaures Ammonium-Magnesium ab, welches abzufiltriren und mit einer möglichst geringen Menge einer Mischung von 1 Thl. Ammoniak, 2 Thln. Wasser und 1 Thl. Alkohol auszuwaschen ist.

9. Man löst alsdann den Niederschlag in einer möglichst kleinen Menge verdünnter Salpetersäure, verdampft die Lösung bis auf einen ganz kleinen Rest und bringt einen Tropfen auf ein Porzellanschälchen, einen anderen auf ein Objektglas. Zu ersterem fügt man einen Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Silber, dann vom Rande aus einen Tropfen wässriger Ammonflüssigkeit von 0,96 spez. Gew.; ist Arsen vorhanden, so muss sich in der Berührungszone ein rothbrauner Streifen von arsensaurem Silber bilden. Den Tropfen auf dem Objektglase macht man mit einer möglichst kleinen Menge wässriger Ammonflüssigkeit alkalisch; ist Arsen vorhanden, so entsteht sogleich oder sehr bald ein Niederschlag von arsensaurem Ammonmagnesium, der, unter dem Mikroskope betrachtet, sich als aus spiessigen Kryställchen bestehend erweist.

10. Zum Nachweise des Zinns ist das oder sind die das Zinnoxyd enthaltenden Filterchen zu trocknen, in einem Porzellantiegelchen einzuäschern und demnächst zu wägen[3]). Nur wenn der Rückstand (nach Abzug der Filterasche) mehr als 2 mg beträgt, ist eine weitere Untersuchung auf Zinn vorzunehmen. In diesem Falle bringt man den Rückstand in ein Porzellanschiffchen, schiebt dieses in eine Röhre von schwer schmelzbarem Glase, welche vorn zu einer langen Spitze mit feiner Oeffnung ausgezogen ist, und erhitzt in einem Strom reinen, trocknen Wasserstoffgases bei allmälig gesteigerter Temperatur, bis kein Wasser mehr auftritt, bis somit alles Zinnoxyd reduzirt ist. Man lässt im Wasserstoffstrom erkalten, nimmt das Schiffchen aus der Röhre, neigt es ein wenig, bringt wenige Tropfen Salzsäure von 1,10 bis 1,12 spez. Gew. in den unteren Theil desselben, schiebt es wieder in die Röhre, leitet einen langsamen Strom Wasserstoff durch dieselbe, neigt sie so, dass die Salzsäure im Schiffchen mit dem reduzirten Zinn in Berührung kommt, und erhitzt ein wenig. Es löst sich dann das Zinn unter Entbindung von etwas Wasserstoff in der Salzsäure zu Zinnchlorür. Man lässt im Wasserstoffstrom erkalten, nimmt

---

[1]) Die oben bezeichnete Flüssigkeit wird erhalten, wenn man 1 Thl. Molybdänsäure in 4 Thln. Ammoniak von etwa 0,96 spez. Gew. löst und die Lösung in 15 Thle. Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. giesst. Man lässt die Flüssigkeit dann einige Tage in mässiger Wärme stehen und zieht sie, wenn nöthig, klar ab.

[2]) Am sichersten ist es, das Erhitzen so lange fortzusetzen, bis sich Molybdänsäure auszuscheiden beginnt.

[3]) Sollte der Rückstand in Folge eines Gehaltes an Kupferoxyd schwarz sein, so erwärmt man ihn mit Salpetersäure, verdampft im Wasserbad zur Trockne, setzt einen Tropfen Salpetersäure und etwas Wasser zu, filtrirt, wäscht aus, glüht und wägt erst dann.

das Schiffchen aus der Röhre, bringt nöthigenfalls noch einige Tropfen einer Mischung von 3 Thln. Wasser und 1 Thl. Salzsäure hinzu und prüft Tropfen der erhaltenen Lösung auf Zinn mit Quecksilberchlorid, Goldchlorid und Schwefelwasserstoff, und zwar mit letzterem vor und nach Zusatz einer geringen Menge Bromsalzsäure oder Chlorwasser.

Bleibt beim Behandeln des Schiffcheninhalts ein schwarzer Rückstand, der in Salzsäure unlöslich ist, so kann derselbe Antimon sein.

II. Flüssigkeiten, Fruchtgelées u. dergl.

11. Von Flüssigkeiten, Fruchtgelées u. dergl. ist eine solche Menge abzuwägen, dass die darin enthaltene Trockensubstanz etwa 20 g beträgt, also z. B. von Himbeersyrup etwa 30 g, von Johannisbeergelée etwa 35 g, von Rothwein, Essig oder dergl. etwa 800 bis 1000 g. Nur wenn solche Mengen nicht verfügbar gemacht werden können, darf die Prüfung auch an einer geringeren Menge vorgenommen werden.

12. Fruchtsäfte, Gelées u. dergl. werden genau nach Abschnitt I mit Salzsäure, chlorsaurem Kalium u. s. w. behandelt; dünne, nicht sauer reagirende Flüssigkeiten konzentrirt man durch Abdampfen bis auf einen kleinen Rest und behandelt diesen nach Abschnitt I mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium u. s. w.; dünne, sauer reagirende Flüssigkeiten aber destillirt man bis auf einen geringen Rückstand ab und behandelt diesen nach Abschnitt I mit Salzsäure, chlorsaurem Kalium u. s. w. — In das Destillat leitet man nach Zusatz von etwas Salzsäure ebenfalls Schwefelwasserstoff und vereinigt einen etwa entstehenden Niederschlag mit dem nach No. 3 zu erhaltenden.

B. Verfahren zur Feststellung des Arsengehaltes in Gespinnsten oder Geweben. (§ 7 des Gesetzes.)

13 [1]). Man zieht 30 g des zu untersuchenden Gespinnstes oder Gewebes, nachdem man dasselbe zerschnitten hat, 3 bis 4 Stunden lang mit destillirtem Wasser bei 70 bis 80° C. aus, filtrirt die Flüssigkeit, wäscht den Rückstand aus, dampft Filtrat und Waschwasser bis auf etwa 25 cc ein, lässt erkalten, fügt 5 cc reine, konzentrirte Schwefelsäure hinzu und prüft die Flüssigkeit im Marsh-schen Apparat unter Anwendung arsenfreien Zinks auf Arsen.

Wird ein Arsenspiegel erhalten, so war Arsen in wasserlöslicher Form in dem Gespinnste oder Gewebe vorhanden.

14. Ist der Versuch unter No. 13 negativ ausgefallen, so sind weitere 10 g des Stoffes anzuwenden und dem Flächeninhalte nach zu bestimmen. Bei Gespinnsten ist der Flächeninhalt durch Vergleichung mit einem Gewebe zu ermitteln, welches aus einem gleichartigen Gespinnste derselben Fadenstärke hergestellt ist.

15. Wenn die nach No. 13 und 14 erforderlichen Mengen des Gespinnstes oder Gewebes nicht verfügbar gemacht werden können, dürfen die Untersuchungen an geringeren Mengen, sowie im Falle der No. 14 auch an einem Theile des nach No. 13 untersuchten, mit Wasser ausgezogenen, wieder getrockneten Stoffes vorgenommen werden.

16. Das Gespinnst oder Gewebe ist in kleine Stücke zu zerschneiden, welche in eine tubulirte Retorte aus Kaliglas von etwa 400 cc Inhalt zu bringen und mit 100 cc reiner Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 zu übergiessen sind. Der Hals der Retorte sei ausgezogen und in stumpfem Winkel gebogen. Man stellt dieselbe so, dass der an den Bauch stossende Theil des Halses schief aufwärts, der andere Theil etwas schräg abwärts gerichtet ist. Letzteren schiebt man in die Kühlröhre eines Liebig'schen Kühlapparates und schliesst die Berührungsstelle mit einem Stücke Kautschukschlauch. Die Kühlröhre führt man luftdicht in eine tubulirte Vorlage von etwa 500 cc Inhalt. Die Vorlage wird mit etwa 200 cc Wasser beschickt und, um sie abzukühlen, in eine mit kaltem Wasser gefüllte Schale eingetaucht. Den Tubus der Vorlage verbindet man in geeigneter Weise mit einer mit Wasser beschickten Péligot'schen Röhre.

---

[1]) Es bleibt dem Untersuchenden unbenommen, vorweg mit dem Marsh-schen Apparat an einer genügend grossen Probe festzustellen, ob überhaupt Arsen in dem Gespinnste oder Gewebe vorhanden ist. Bei negativem Ausfalle eines solchen Versuches bedarf es nicht der weiteren Prüfungen nach No. 13 etc., No. 16 etc.

17. Nach Ablauf von etwa 1 Stunde bringt man 5 cc einer aus Krystallen bereiteten, kalt gesättigten Lösung von arsenfreiem Eisenchlorür in die Retorte und erhitzt deren Inhalt. Nachdem der überschüssige Chlorwasserstoff entwichen, steigert man die Temperatur, so dass die Flüssigkeit ins Kochen kommt und destillirt, bis der Inhalt stärker zu steigen beginnt. Man lässt jetzt erkalten, bringt nochmals 50 cc der Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 in die Retorte und destillirt in gleicher Weise ab.

18. Die durch organische Substanzen braun gefärbte Flüssigkeit in der Vorlage vereinigt man mit dem Inhalt der Péligot'schen Röhre, verdünnt mit destillirtem Wasser etwa auf 600 bis 700 cc und leitet, anfangs unter Erwärmen, dann in der Kälte, reines Schwefelwasserstoffgas ein.

19. Nach 12 Stunden filtrirt man den braunen, zum Theil oder ganz aus organischen Substanzen bestehenden Niederschlag auf einem Asbestfilter ab, welches man durch entsprechendes Einlegen von Asbest in einen Trichter, dessen Röhre mit einem Glashahn versehen ist, hergestellt hat. Nach kurzem Auswaschen des Niederschlags schliesst man den Hahn und behandelt den Niederschlag in dem Trichter unter Bedecken mit einer Glasplatte oder einem Uhrglas mit wenigen Kubikcentimetern Bromsalzsäure, welche durch Auflösen von Brom in Salzsäure von 1,19 spez. Gew. hergestellt worden ist. Nach etwa halbstündiger Einwirkung lässt man die Lösung durch Oeffnen des Hahns in den Fällungskolben abfliessen, an dessen Wänden häufig noch geringe Antheile des Schwefelwasserstoffniederschlages haften. Den Rückstand auf dem Asbestfilter wäscht man mit Salzsäure von 1,19 spez. Gew. aus.

20. In dem Kolben versetzt man die Flüssigkeit wieder mit überschüssigem Eisenchlorür und bringt den Kolbeninhalt unter Nachspülen mit Salzsäure von 1,19 spez. Gew. in eine entsprechend kleinere Retorte eines zweiten, im Uebrigen dem in No. 16 beschriebenen gleichen Destillirapparates, destillirt, wie in No. 17 angegeben, ziemlich weit ab, lässt erkalten, bringt nochmals 50 cc Salzsäure von 1,19 spez. Gew. in die Retorte und destillirt wieder ab.

21. Das Destillat ist jetzt in der Regel wasserhell. Man verdünnt es mit destillirtem Wasser auf etwa 700 cc, leitet Schwefelwasserstoff, wie in No. 18 angegeben, ein, filtrirt nach 12 Stunden das etwa niedergefallene Dreifachschwefelarsen auf einem, nach einander mit verdünnter Salzsäure, Wasser und Alkohol ausgewaschenen, bei 110° C. getrocknetem und gewogenen Filterchen ab, wäscht den Rückstand auf dem Filter erst mit Wasser, dann mit absolutem Alkohol, mit erwärmtem Schwefelkohlenstoff und schliesslich wieder mit absolutem Alkohol aus, trocknet bei 110° C. und wägt.

22. Man berechnet aus dem erhaltenen Dreifachschwefelarsen die Menge des Arsens und ermittelt, unter Berücksichtigung des nach No. 14 festgestellten Flächeninhalts der Probe, die auf 100 qcm des Gespinnstes oder Gewebes entfallende Arsenmenge.

Statistisches. Ueber Deutschlands Auslandsverkehr mit anorganischen Farbstoffen belehrt die folgende Zahlenzusammenstellung:

Einfuhr:	1890	1891	1892	1893	1894	1895	1896
	Tonnen						
Barytweiss	13,1	19,3	14,7	63,8	33,7	114,0	51,7
Berlinerblau	102,4	156,1	273,8	286,3	136,7	174,3	260,6
Bleiweiss	1135,7	715,5	712,1	932,3	646,3	478,7	578,5
Kreide, geschlämmte	9314,2	9400,2	9150,4	9982,9	9469,0	10103,1	11476,5
Kupferfarben	—	46,6	34,7	41,1	35,1	39,8	36,8
Mennige	489,5	429,1	442,5	384,2	412,2	353,9	422,9
Zinnober, rother	22,7	25,8	20,6	17,9	7,9	8,7	20,3
Zinkweiss, Zinkgrau, auch Zinksulfidweiss (Lithopone)	3125,5	3292,2	3007,5	2633,1	2512,7	2906,3	2899,2

Ausfuhr:							
	1890	1891	1892	1893	1894	1895	1896
	Tonnen						
Barytweiss	702,9	713,1	690,7	730,6	685,7	752,5	1361,9
Berlinerblau	544,4	600,0	525,2	639,3	714,2	781,4	797,6
Bleiweiss	12320,5	11753,8	13711,7	13411,7	13989,6	14259,9	16354,2
Kreide, geschlämmte	4323,6	5057,4	3939,9	3803,4	4447,8	4032,1	4454,7
Kupferfarben	—	461,0	238,4	342,0	461,9	569,4	530,4
Mennige	5811,0	5687,4	5435,8	5657,4	5525,7	6580,5	7150,9
Zinnober, rother	220,9	204,0	230,4	248,7	293,0	279,1	267,1
Zinkweiss, Zinkgrau, auch Zinksulfidweiss (Lithopone)	8891,0	10400,0	10594,8	12343,3	14441,7	15539,2	16969,1

Literatur: Gentele, Fabrikation der Lackfarben (Braunschweig 1860). — Schützenberger, Die Farbstoffe mit besonderer Berücksichtigung ihrer Anwendung in der Färberei und Druckerei (deutsch von H. Schröder. Berlin 1868). — Mierzinski. Die Erd-, Mineral- und Lackfarben (Weimar 1881). — Bersch. Fabrikation der Erdfarben (Wien. Pest. Leipzig 1893). — Bersch. Fabrikation der Mineral- und Lackfarben (Wien. Pest. Leipzig 1893). — C. O. Weber, Beiträge zur Technologie der Chrompigmente (D. 279. 139. 210. 232. 284; 282. 138. 183. 206).

E. Börnstein und A. Salomon.

II. Organische Farbstoffe.

Während die Mineralfarbstoffe hauptsächlich auf dem Gebiete der Malerei und des Anstrichs ihre Verwendung finden, befriedigen die Farbstoffe organischer Herkunft in erster Linie den Bedarf der Zeugfärberei und verwandter Gewerbe. Besonders die natürlichen Farbstoffe dienen ihrer grossen Mehrzahl nach schon seit alter Zeit diesen Zwecken, während die künstlich hergestellten Glieder der gleichen Familie ihr Alter meist nur nach wenigen Jahren oder höchstens Jahrzehnten zu rechnen vermögen.

1. Natürliche organische Farbstoffe.

Die einzelnen Glieder dieser Gruppe entstammen in ihrer überwiegenden Mehrzahl dem Pflanzenreiche, wo sie aber nicht etwa nur in den Blüten, die dem Auge den farbigsten Anblick gewähren, sondern in allen Theilen des Pflanzenkörpers enthalten sind; Blüten, Blätter und Stengel ebensowohl wie Holz, Rinde und Wurzeln der Mutterpflanzen können Sitz und Fundort von Bestandtheilen sein, aus denen sich durch entsprechende Bearbeitung intensiv färbende Stoffe herstellen lassen. Daneben kennt man eine kleinere Zahl von Farbstoffen, die aus thierischen Organismen herstammen.

Vegetabilische Farbstoffe.

Indigo (vergl. Köchlin-Schwarz, Bull. soc. ind. Mulh. 28. 307; Dépierre, Bull. soc. ind. Rouen **1876**. 434; D. **225**. 601; Rawson, J. soc. dyers and colourists **1866**. 140; Ch. J. **1887**. 110; Centralbl. f. Text.-Ind. **1890**.) (spanisch añil) ist einer der ältesten Farbstoffe und schon vor Jahrtausenden von Indern und Aegyptern in der Zeugfärberei verwandt[1]. Auch alte griechische Schriftsteller, sowie auch Plinius, thun seiner (als „indicum") Erwähnung; nach letzterem benutzte man ihn auch in der Malerei und Medizin (gegen Geschwüre). Genauere Nachrichten über Anbau und Bereitung von Indigo gelangten nach Europa aber erst durch die Reiseberichte Marco Polo's (13. Jahrhundert). Das erste Volk Europas, das in neuerer Zeit Indigo aus Indien bezog und damit färbte, sollen die Italiener gewesen sein, weitere Verbreitung erlangte er, seit die

[1] Nach Witt (Prometheus **1**. 369) bestand der antike Purpur aus einem mehr oder weniger stark roth überfärbten Indigoküpenblau, vergl. Lepetit, Färber-Zeitg. 1889/90. 315.

holländisch-ostindische Compagnie in der Mitte des 16. Jahrhunderts den Rohstoff in Europa einführte. Doch stiess seine Verwendung zunächst auf den heftigsten Widerstand, der einestheils daher rührte, dass die damals blühende Waidindustrie sich in ihrer Existenz bedroht sah, anderntheils auf einem, zu jener Zeit vermuthlich noch sehr berechtigten, Misstrauen gegen die Solidität der mit dem neuen Farbstoff behandelten Stoffe begründet war. Damals war der Anbau der Waidpflanze („deutscher Indigo") und die Blaufärberei damit allgemein verbreitet und blühte in Deutschland, besonders in Thüringen, wo schon 1290 Erfurt dafür berühmt war, später auch Gotha, Langensalza, Tennstädt und Arnstadt das Recht zum Waidbau erhielten (die 5 Waidstädte). Der Widerspruch dieser alten Industrie veranlasste zahlreiche strenge obrigkeitliche Verbote der Benutzung von Indigo (vergl. Baumgart, Sieben Reichs- und Landesgesetze, die Färberei betreffend. F.-Z. 1. 209), deren erstes in England unter der Königin Elisabeth erlassen wurde. Doch konnte man das Umsichgreifen des wohlfeileren Eindringlings nicht verhindern, wenn auch erst um die Mitte des vorigen Jahrhunderts seine Anwendung völlig freigegeben wurde. Die Waidkultur ging mehr und mehr zurück, gelangte nur zur Zeit der Kontinentalsperre noch einmal zu reicherer Entfaltung und wird jetzt nur an wenigen Orten (in Thüringen, der Normandie, der Provence) noch betrieben. Seit Mitte des 18. Jahrhunderts baut man auch in Nordamerika Indigo. 1740 erfand Barth in Grossenhain in Sachsen die Kunst, den Indigo in Schwefelsäure zu lösen und damit Wolle zu färben. 1880 lehrte A. Baeyer zuerst die künstliche Darstellung von Indigoblau aus Bestandtheilen des Steinkohlentheers (vergl. unten), die aber die Benutzung des natürlichen Pflanzenprodukts noch nicht wesentlich zu verringern vermocht hat.

Die wichtigsten Mutterpflanzen des Indigo sind besonders die in Ost- und Westindien, sowie in Afrika angebauten Indigofera-Arten. I. tinctoria, I. disperma, I. anil, I. argentea, denen als einzige europäische Pflanzen der Färberknöterich (Polygonum tinctorium) und der Waid (Isatis tinctoria) gegenüberstehen. Der Farbstoff befindet sich im Safte derselben in der Form einer glukosidartigen Verbindung, die während der Verarbeitung durch eine — bei den aussereuropäischen Sorten anscheinend durch einen spezifischen Erreger eingeleitete — Gährung zerlegt wird. Das Glukosid des Waids, das Indican, zerfällt nach Schunck (J. 1855. 660; 1858. 465) entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Indican}}{2\,C_{26}H_{31}NO_{17}} + 4\,H_2O = \underset{\text{Indigblau}}{C_{16}H_{10}N_2O_2} + \underset{\text{Indiglucin}}{6\,C_6H_{10}O_6}.$$

Zur Gewinnung des Farbstoffes werden in Indien die Pflanzen kurz vor der Blüthe dicht über dem Boden abgeschnitten und in gemauerte Gruben oder Holzkufen (Gährungsküpen, trempoires, steeping vats) gebracht, wo man sie mit Brettern und Steinen beschwert und mit Wasser bedeckt. Die unter lebhafter Kohlensäureentwickelung eintretende Gährung ist nach 12 bis 15 Stunden beendigt, worauf die gelbe Flüssigkeit in die tiefer stehenden „Schlagküpen" (batteries, beating vats) abgezogen und hier durch Schlagen mit Rudern oder Schaufeln in Bewegung versetzt und in vielfache Berührung mit Luft gebracht werden. Dadurch wird der Farbstoff als blaue flockige Masse abgeschieden, die sich bei längerem Stehen zu Boden setzt. Die überstehende Flüssigkeit wird abgelassen, der blaue Schlamm gesammelt, mehrere Stunden mit Wasser gekocht, durch Tücher filtrirt und gepresst: die Presskuchen werden in Stücke geschnitten und getrocknet. Seltener, z. B. auf der Küste Coromandel, werden die Pflanzen vor der Verarbeitung getrocknet, von den Stengeln befreit und die nach längerem Liegen bleigrau gewordenen Blätter wie oben behandelt. Die Ausbeute an Indigo beträgt ca. 0,2 % der angewandten grünen Pflanzen.

Bei der Verarbeitung von Waid sammelt man die Blätter mehrmals im Jahre, zerquetscht sie zu Brei und überlässt diesen der Gährung. Ist dann der gewünschte Grad der Reife erreicht, so wird der Teig in Ballen (Waidkogeln, Blaukörner) geformt und getrocknet. Im Durchschnitt erhält man auf 1 ha 20000 kg frische, 5000 kg trockene Blätter und 10000 Waidballen. Die Anwendung des Waid, der seine Rolle als selbständiger Farbstoff ausgespielt hat, beschränkt sich nur noch auf seine Mitwirkung beim Ansetzen der „Waidküpe" (vergl. „Färberei").

Die verschiedenen Handelssorten werden ihrer Herkunft nach als asiatischer (Bengal-, Coromandel-, Manila-, Madras-, Java-), amerikanischer (Guatemala-, Caracas-, Brasil- etc.), und afrikanischer (ägyptischer und Delta-, Isle de France-, Senegal-) Indigo unterschieden; die werthvollsten Marken sind die von Bengalen, Java und Guatemala. Die Waare bildet eine feste Masse und mehr oder weniger würfelförmige Stücke. Die tiefblaue bis purpurviolette Farbe, der matte erdige Bruch und kupferfarbig glänzende Strich treten um so vollkommener hervor, je reiner und feiner die Sorte ist. Roher Indigo enthält 20 bis 90% Indigblau, daneben Indigroth, Indigbraun, Indigleim, Wasser und mineralische Bestandtheile; ein guter Bengalindigo enthält nach Girardin (Leçons de chimie élémentaire 2. 604) etwa:

Indigblau	61,4%
Indigroth	7,2
Indigbraun	4,6
Indigleim	1,5
Mineralstoffe	19,6
Wasser	5,7

Das Indigblau oder Indigotin $C_{16}H_{10}N_2O_2$ bildet ein dunkelblaues Pulver, welches in Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich, in kochendem Anilin (woraus es sich in tiefblauen Krystallen mit kupferrothem Metallglanze abscheidet), sowie in Nitrobenzol, Phenol, Cloroform, Petroleum, Paraffin, venetianischem Terpentin löslich und in kupferglänzenden Nadeln sublimirbar ist. Kalte konzentrirte Schwefelsäure löst es mit anfänglich grüner Farbe, die bei einigem Stehen sowie beim Erhitzen unter Bildung von Sulfosäuren in Blau übergeht.

Durch Oxydationsmittel geht das Indigblau in wasserlösliches Isatin über:

$$C_{16}H_{10}N_2O_2 + O_2 = 2\,C_8H_5NO_2.$$

Alkalische Reduktionsmittel wie Natronlauge und Eisenvitriol, Zinnchlorür, Schwefelarsen (Opperment), Traubenzucker, arsenige Säure, hyposchweflige Säure bilden Indigweiss $C_{16}H_{12}N_2O_2$, das in feuchtem Zustande an der Luft durch Sauerstoffaufnahme leicht wieder in Indigblau übergeht (Küpenbildung).

Das mit dem Indigblau isomere Indigroth (Indirubin) (Schunck und Marchlewsky, B. **28**. 539. 2525) bildet ein braunrothes Pulver, das ziemlich löslich in Alkohol und dadurch vom Indigblau trennbar ist. Bei der Reduktion bildet es ebenfalls eine Leukoverbindung, die an der Luft wieder Indigroth regenerirt. Dasselbe wird als mitbetheiligt an dem Zustandekommen der Indigofärbungen betrachtet.

Die Werthbestimmung eines Handelsindigos hat sowohl auf die Anwesenheit der fremden, auf dem Fabrikationswege resp. durch Fälschung hineingekommenen Bestandtheile, als auch auf die Menge des eigentlich färbenden Indigoblaus Rücksicht zu nehmen.

Der Feuchtigkeitsgehalt wird durch Trocknen einer Probe bei 100° ermittelt.

Für die Aschenbestimmung verascht man 1 g des getrockneten Indigos im Platintiegel; beträgt der Rückstand über 10%, so ist ein absichtlicher Zusatz mineralischer Substanzen zu vermuthen, zu deren Nachweise man eine frische Menge Indigo fein pulvert und in einem grösseren Kelchglase mit Wasser vom etwaigen Bodensatze abschlämmt; guter Indigo muss auf Wasser schwimmen und sich darin völlig zertheilen lassen, ohne einen erdigen oder sandigen Bodensatz zu bilden.

Fremde organische Beimengungen. Mit wenig Wasser verrieben, darf Indigo keine schleimige Flüssigkeit (Gummi, Dextrin) geben und seine Lösung in Salpetersäure muss auf Zusatz von Jodkalium klar bleiben (Bläuung zeigt Stärke an). Harzige Stoffe können durch Alkohol extrahirt werden. Blauholzfarbstoff ist in Oxalsäure löslich und giebt nach dem Filtriren mit Natriumaluminat einen blauen Niederschlag. Berlinerblau kann durch Kochen mit Natronlauge zersetzt und an der blauen Fällung des übersäuerten Filtrats durch ein Eisenoxydsalz erkannt werden.

Zur Bestimmung der Menge an eigentlichem Indigofarbstoff sind folgende Wege vorgeschlagen worden: Isoliren des Indigoblaus durch auf einander folgende Extraktionen mit Lösungsmitteln (Stein, Die Prüfung der Zeugfarben und Farbmaterialien, Eutin 1874; Völler, Z. ang. Ch. 1891. 110; Stolba, Casopis pro prumysl chemicky. Ch.-Z. Rep. 1893. 66; Schneider, Fr. 34. 347; Ulzer, Mitth. k. k. technolog. Gew.-Mus. 1891. 178; 1892. 215); Reduktion zu Indigweiss und Bestimmung des daraus zu erhaltenden Blaus (Ullgren, D. 179. 457; Leuchs, J. pr. 105. 107; Rau, J. Am. Soc. 7. [1885.] 16; Owen, ebenda 13. 32; Rawson, Ch. N. 51. 255; Rawson, Ch. N. 57. 7. 19. 29. 34), Bestimmung der zur Reoxydation des Indigweiss nöthigen Oxydationsmittel (Mittenzwei, J. pr. 91. 87; Leuchs, ebenda 105. 107), oder der zur Entfärbung des Indigblaus nothwendigen Menge an oxydirenden oder reduzirenden Substanzen (Rawson, Ch. N. 51. 255; Mohr, D. 132. 363; Mohr, Titrirmethoden, 4. Aufl. S. 712; Berthollet, D. 84. 369; Schlumberger, D. 84. 369; Bolley, D. 119. 114; Penny, D. 128. 208; Ullgren, D. 179. 457; Bernthsen u. Drews, B. 13. 2283; O. Müller, Jk; Ch.-Z. Rep. 1892. 206; Donath u. Strasser, angew. Ch. 1894. 11. 47); endlich auch colorimetrische (Mohr's Titrirmethoden v. Classen, 6. Aufl. S. 800; Vierordt, Die Anwendung des Spektralapparats zur quantitativen chem. Analyse. Tübingen 1873) und spektralanalytische Messmethoden (Fr. 23. 29; Ch. N. 51. 255). Schon allein aus der grossen Zahl und Verschiedenheit dieser Methoden ist ersichtlich, dass keine von ihnen zu völlig befriedigenden und einwandsfreien Ergebnissen führt.

Für häufig vorkommende Untersuchungen von Indigoproben auf ihren Färbewerth empfiehlt sich die Ausführung einer Probefärbung nach der Methode v. Cochenhausen's (Leipz. Monatsschr. f. T. I. 1888. 406). Um zunächst eine Skala von Wollmustern, die mit verschiedenen Quantitäten Indigo ausgefärbt sind, herzustellen, löst man 1 g reines Indigoblau durch Behandeln mit 20 bis 25 g konzentrirter Schwefelsäure von 66° Bé. und verdünnt auf 1 Liter. Von dieser Lösung bringt man 1, 2, 3, 4, 5, . . . 16, 17, 18, 19, 20 cc in 20 Kochgefässe, setzt je 500 cc Wasser hinzu und färbt in jedem dieser Farbbäder, unter allmäliger Erhöhung der Temperatur bis zum Kochen eine Probe von Wollgarn oder einem feinen Wollgewebe, welches getrocknet genau 5 g wiegt und vor dem Ausfärben sorgfältig durch eine lauwarme 1%ige Lösung von kohlensaurem Ammonium entfettet und hierauf gewaschen worden ist. Nach 3/4 Stunden werden die Muster aus den Farbbädern, welche nun entfärbt sind, genommen, nachdem sie kalt geworden sind mit reinem Wasser gewaschen und im Schatten getrocknet. Diese Muster bilden neben einander gelegt eine Farbenskala, welche, vor Licht und Luft geschützt, längere Zeit unverändert bleibt. — Um nun irgend einen Indigo zu untersuchen, verwandelt man 1 g einer guten Durchschnittsprobe in Indigosulfosäure wie oben angegeben und verdünnt auf 1 Liter. Davon werden 20 cc mit 500 cc Wasser verdünnt und darin 5 g Wollgarn unter gleichen Bedingungen wie für die Typen gefärbt. Nach einiger Uebung findet man dann leicht, mit welchem Muster der Farbenskala die gewaschene und getrocknete Probe übereinstimmt. Wenn z. B. das Muster in einer Färbung mit Nr. 13 der Skala übereinstimmt, so haben 20 cc der Lösung des untersuchten Indigos denselben Wirkungswerth gehabt, wie 13 cc der mit reinem Indigoblau hergestellten Lösung; der untersuchte Indigo enthält 65% reines Indigoblau.

Die Anwendung des Indigos geht ausschliesslich in der Form der Küpenblaufärberei vor sich.

Indigokarmin, das Natriumsalz der Indigoblaudisulfosäure, welches in Teigform (en pâte) oder als Pulver in den Handel kommt, wird als lösliches Blau in der Malerei, zum Blauen der Wäsche und in der Wollfärberei verwandt.

Um das färbende Prinzip, besonders der Farbhölzer, in einer bequem verwendbaren, konzentrirten Form dem Färber bieten zu können

und zugleich die Frachtkosten für die beim Färbeprozess überflüssigen und selbst hinderlichen festen Pflanzentheile zu sparen, ist es seit einigen Jahrzehnten gebräuchlich geworden, aus den importirten Hölzern etc. in besonderen Fabriken Farbextrakte (Soxhlet, F.-Z. 1889/90. 350. 367; Ch.-Z. 1890. 667; 1891. 1490; Brühl, ebenda 1890. 767; Mafat, Bull. soc. ind. Mulh. 1891. 361; E. v. Cochenhausen, Leipz. Monatsschr. f. T. I. 1890. 556) herzustellen. Das geschieht durch Auskochen der auf besonderen Apparaten fein geraspelten Hölzer etc. mit Wasser, entweder in offenen Gefässen (französische Methode) oder in geschlossenen, unter einem etwa 1,5 Atm. betragenden Drucke (amerikanische Methode) oder endlich durch Diffusion nach dem bei der Zuckerfabrikation üblichen Prinzipe. Fig. 340 zeigt eine von der Firma Volkmar Hänig & Co. in Dresden konstruirte Batterie von fünf hölzernen Apparaten für die letztgenannte Extraktionsmethode, welche vor den anderen den Vorzug besitzt, dass sowohl das zu extrahirende Material, als auch die Ex-

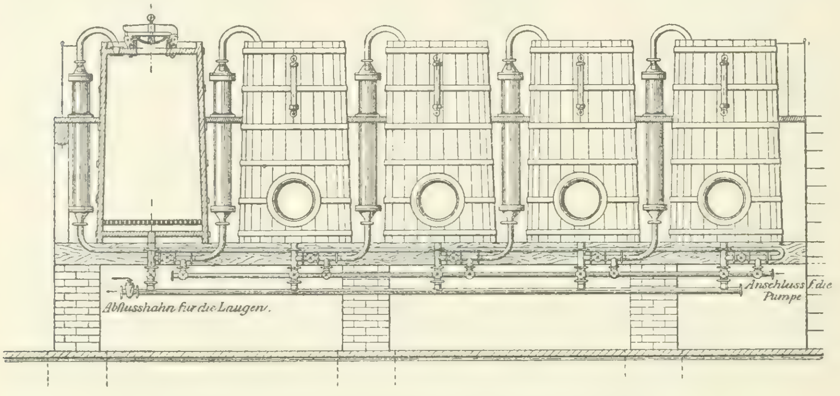


Fig. 340. Diffusionsbatterie für Farbholzextraktion.

traktionsflüssigkeit vor jeder Berührung mit direktem Dampfe geschützt, also die Gefahr einer Zersetzung der Farbstoffe durch die hohe Temperatur des Dampfes ausgeschlossen ist. In die Verbindungsrohre, in denen die Laugen von einem Apparat zum anderen treten, sind Vorwärmer eingeschaltet, in welchen das zur Extraktion nöthige Wasser, das durch eine Pumpe zugeführt wird, sowohl vor dem Eintritt in den ersten Apparat, als auch beim Uebertritte aus einem in den anderen auf den geeigneten Temperaturgrad erhitzt wird. Das in den Vorwärmern kondensirte Wasser fliesst durch einen gemeinsamen Kondenswasserableiter in einen Behälter und dient gleichfalls zur Extraktion. Die erhaltenen Extrakte von etwa 1,5° Bé. werden dann in Vakuumapparaten auf die erforderliche Stärke von 20 bis 30° Bé. resp. völlig zur Trockne verdampft. Fig. 341 versinnlicht einen solchen Vakuumkessel derselben Firma mit rotirender Dampfschlange, wie er zur Herstellung fester Extrakte in Benutzung ist.

Blauholz (Campecheholz, Blutholz) ist das Kernholz von Hämatoxylon Campechianum, dem Blutbaume, einer in Mittelamerika heimischen Caesalpiniacea. Die beste Sorte derselben wird an der Campeche-

Bai auf der Halbinsel Yukatan gewonnen, andere auf Jamaica, Domingo, Honduras, Martinique und Guadeloupe.

Als wichtigen Bestandtheil enthält das harte hochrothe Holz das 1810 von Chevreul aufgefundene Hämatoxylin, ursprünglich wohl in Form eines Glukosids, aus dem es leicht abgespalten wird. Das Hämatoxylin $C_{16}H_{14}O_6$ bildet in reinem Zustande farblose bis hellgelbe Krystalle und geht durch Oxydation, schon bei der Berührung mit Alkalien in Gegenwart von Feuchtigkeit, in Hämateïn (Erdmann, J. pr. 26. 205) $C_{16}H_{12}O_6$, den eigentlichen Farbstoff über, mikroskopische röthlichbraune Tafeln mit gelblichgrünem Metallglanz. Hämateïn löst sich in Alkalien mit blauvioletter Farbe, und vereinigt sich mit Metalloxyden zu dunkel gefärbten, unlöslichen Lacken, welche durch gewisse Oxydationsmittel, wie Kupfersalze, Chromate, in höher oxydirte schwarze Metalllacke übergeführt werden.

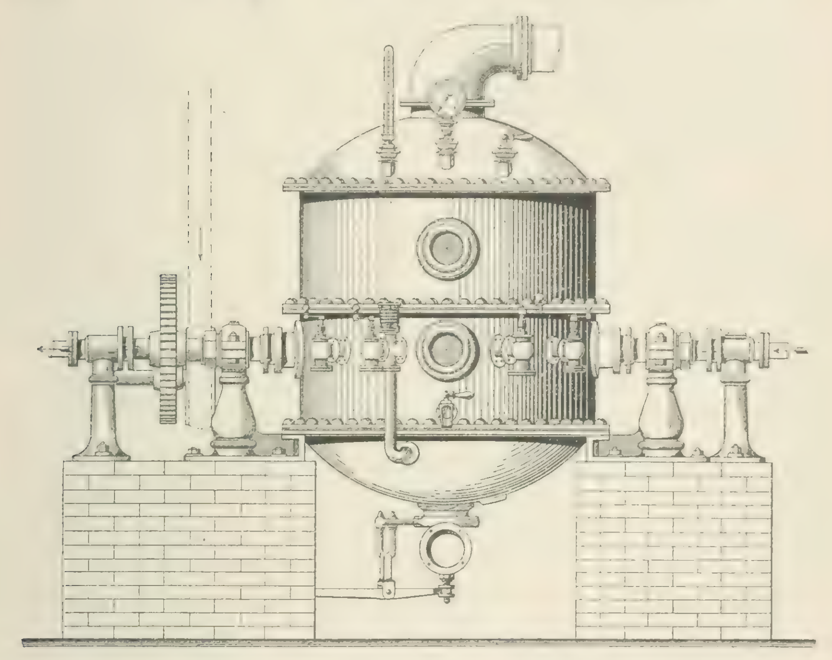


Fig. 341. Vakuumkessel für Farbholzextrakte.

Das Blauholz ist im Handel in groben Stücken, in Scheitern, geraspelt oder gemahlen, oder in Extraktform. Präparate daraus sind: Hématine (Dollfuss, D. 237. 464), ein braunrothes Pulver, ziemlich reines Hämateïn darstellend und wahrscheinlich durch Extraktion fermentirten Blauholzes mit Aether erhalten; Indigoersatz, eine in der Färberei jetzt vielbenutzte violettblaue Flüssigkeit, die aus Blauholzextrakt mit Kaliumbichromat und Natriumbisulfit hergestellt wird und vielleicht aus der Bisulfitverbindung eines Oxydationsproduktes von Hämatoxylin und einem Chromoxydsalz besteht.

Direktschwarz, Kaiserschwarz oder Nigrosaline (Breinl, D. 263. 487), eine Mischung von Blauholzextrakt mit Eisenvitriol und Kupfervitriol, die durch Fällen einer Blauholzabkochung mit einer Lösung von Eisenvitriol und Kupfervitriol erhalten wird.

Das Direktschwarz für Baumwolle, eine braune dickflüssige

Masse, besteht aus etwa 50 % Wasser, 45 % einer in Alkohol und Aether löslichen Substanz (Hämatoxylin und Hämateïn) und 3,5 bis 7 % Kupfervitriol.

Den Werth von Blauholz und Blauholzextrakten (wenn letztere nicht mit färbenden Stoffen wie Kastanien-, Sumachextrakt u. dergl. verfälscht sind) bestimmt man nach v. Cochenhausen durch eine Probefärbung. 20 g Holz oder 5 g Extrakt werden in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade so lange mit immer neuen Wassermengen ausgekocht, als noch gefärbte Lösungen entstehen, die Flüssigkeiten durch ein Leinentuch filtrirt und zum Liter aufgefüllt. Ebenso werden Typenlösungen hergestellt. Dann legt man so viel 5 g schwere Stücke eines dünnen Wollengewebes, als man Färbungen ausführen will, einige Stunden in eine lauwarme Ammoniumkarbonatlösung (5 g pro Liter), wäscht sie sorgfältig aus und siedet sie noch feucht in einem Beizbade, dem für jedes Wollmuster 10 cc einer wässerigen Lösung zugesetzt wurde, die im Liter 8 g Kaliumbichromat und 2 g englische Schwefelsäure enthält. Alle Muster werden zugleich in das Bad gelegt, welches langsam über freiem Feuer oder besser in einem Glycerinbade zum Kochen erhitzt und ½ Stunde darin erhalten wird. Die Muster bleiben vor Licht geschützt in dem Beizbade liegen, bis dasselbe erkaltet ist, werden hierauf gespült und ohne zu trocknen ausgefärbt. Von jedem zu untersuchenden und ebenso von dem zum Vergleiche dienenden Farbmateriale stellt man eine hellere und eine dunklere Ausfärbung her und verwendet für jedes Wollmuster (5 g) 10 cc und 20 cc der in beschriebener Weise bereiteten Lösungen. Man verdünnt die abgemessenen Farbstofflösungen mit der erforderlichen Menge Wasser in einem Porzellankochbecher, legt das angesottene Wollmuster ein, erwärmt im Glycerinbade langsam zum Kochen und erhält darin ½ Stunde. Nachdem die aus dem Farbbade genommenen Muster erkaltet sind, werden sie gewaschen, an der Luft getrocknet und mit einander verglichen. Um den Werth eines Blauholzextraktes im Vergleich zu einem guten Extract in Zahlen auszudrücken, färbt man 10 Wollmuster mit solchen Mengen der Lösung eines mustergiltigen Extrakts, welche in einer arithmetischen Reihe abnehmen, also im vorliegenden Falle 2—4—6 . . . 16—18—20 cc und bestimmt unter diesen Mustern dasjenige, das mit dem Farbenton des mit 20 cc der zu untersuchenden Extraktlösung gefärbten Musters übereinstimmt.

Zum Nachweis von Kastanienextrakt zieht Houzeau (D. **191**. 242 nach C. r. **77**. 716) 1 g oder 0,1 g des vorher bei 110° getrockneten Extraktes mit Aether aus und bestimmt das Gewicht der darin löslichen Substanz. Der in Aether unlösliche Rückstand wird darauf bis zur Erschöpfung mit absolutem Alkohol ausgezogen und das Gewicht der von diesem gelösten Stoffe ebenfalls bestimmt. Die Vergleichung dieser Gewichte mit denen, welche die Untersuchung eines guten unverfälschten Blauholzes giebt, lässt erkennen, ob eine Verfälschung stattgefunden hat; z. B. 100 Thle. Extrakt geben:

	in Aether lösliche Stoffe	in Alkohol lösliche Stoffe
Echtes Extrakt	87,1	14,3
Verdächtiges Extrakt	76,9	19,5

Da nämlich Kastanienextrakt in Aether fast unlöslich, dagegen bedeutend löslich in absolutem Alkohol ist, muss man natürlich in einem verdächtigen Extrakt mehr in Alkohol und weniger in Aether lösliche Stoffe finden, als in einem echten Extrakt. Zur Ergänzung kann man noch folgenden Versuch anstellen. Die in Alkohol und in Aether löslichen Stoffe müssen in gleichem Gewichte eine gleiche Fläche Kattun in gleicher Weise färben, wenn sie dieselbe Zusammensetzung haben; die Färbung muss dagegen eine verschiedene sein, wenn sie nicht dieselben Bestandtheile in denselben Mengenverhältnissen enthalten.

Rothholz (vergl. Persoz, Impression des tissus **1**. 535; Girardin, Leçons de chimie élémentaire **2**. 537) ist der Sammelname einer Reihe von Farbhölzern, die unter verschiedenen Namen (Fernambuk-, Brasilien-, Sta. Martha-, Nicaragua-, Sapan- oder Japan-, Brasiliett-, Californien-, Terrafirmaholz) aus Brasilien, den Antillen, Guyana, Mexico, Californien, aber auch aus Siam, China, Japan zu uns kommen, und fast alle von verschiedenen Cäsalpinia-Arten (C. crista, brasi-

liensis, echinata, sappan, vesicaria) abstammen. Die sehr harten und festen, mehr oder weniger rothgefärbten Hölzer kommen geraspelt oder gemahlen oder in Form von Extrakten zur Anwendung. Sie enthalten anscheinend alle den gleichen Farbstoff, das Brasilin (W. J. 1864. 545. 570; Reim, B. 4. 252; E. Kopp, B. 6. 447; Liebermann und Burg, B. 9. 1885; Hummel und Perkin, B. 15. 2343; Buchka, B. 17. 685; Buchka und Eck, B. 18. 1141; Schall und Dralle, B. 21. 3009; 22. 1547; 23. 1428; 25. 18; Schall, B. 27. 524; Herzig, M. 15. 139) $C_{16}H_{14}O_5$, in Form eines Glukosids. Dasselbe bildet klare, bernsteingelbe Krystalle mit 1 aq. oder weisse, seidenglänzende Nadeln mit 1½ aq., ist eine schwache Säure, löst sich mit karminrother Farbe in verdünnten Alkalien und geht mit den Oxyden der schweren Metalle unlösliche gefärbte Verbindungen ein; es wird auch in reinem Zustande für Färbereizwecke dargestellt. Durch Oxydation (in alkalischer Lösung an der Luft) geht das Brasilin in Brasileïn $C_{16}H_{12}O_5$ über, rothbraune, diamantglänzende Nadeln, die mit Alkalien eine hochrothe Lösung, mit Metalloxyden unlösliche Lacke bildet.

Zur Werthbestimmung dient eine Probefärbung.

Sandelholz, von Pterocarpus santalinus stammend, einem Baume, der in Ostindien, Ceylon, Golconda und an der Küste Coromandel gedeiht. Das sehr harte, feste und schwere Holz kommt in grossen, aussen schwarzbraunen, innen blutrothen Stücken oder als rothes, an der Luft braun werdendes Pulver in den Handel.

Das färbende Prinzip Santalin oder Santalsäure (Pelletier, Bolley, L. Meyer, Weyermann und Häffely, Dussance, Sauerwein, W. J. 1869. 559; Franchimont und Sicherer, B. 12. 14) $C_{17}H_{16}O_6$ bildet im reinen Zustande ein rothes krystallinisches Pulver, das in Alkohol mit blutrother, in Aether mit gelber, in Alkalien mit violetter Farbe löslich ist und mit alkalischen Erden und Schwermetallen unlösliche Niederschläge giebt, von denen die rothen mit Zinn, Aluminium und der braune mit Eisenoxyd in der Färberei dienen.

Weitere im Sandelholz enthaltene Verbindungen, Weidel's Santal $C_{14}H_{12}O_4$ (B. 2. 581), Cazeneuve's Pterocarpin $C_{10}H_8O_3$ und Homopterocarpin $C_{12}H_{12}O_3$ (B. 7. 1798; Cazeneuve und Hugounenq, C. r. 104. 1722) scheinen ebenfalls an der färbenden Wirkung betheiligt zu sein.

Dem Sandelholze ähnlich und vielfach dasselbe ersetzend, sind: Caliatur- oder Cariaturholz aus Ostindien, Madagaskarholz, Barwood aus Afrika und das ebendaher kommende Camwood oder Gabanholz (von Baphia nitida).

Gelbholz, altes Fustik (Chevreul, La chimie appliquée à la teinture 2. 150; Wagner, J. pr. 51. 82; 52. 449; 91. 505; Hlasiwetz und Pfaundler, A. 127. 352; J. pr. 90. 445; 94. 65; Löwe, Fr. 14. 117; Delffs, Denkschr. z. Jubelfeier v. Dr. Chelius, Heidelberg 1862; Benedikt und Hazura, B. 8. 605; M. 5. 63. 165. 667; Bablich und Perkin, Soc. 69. 792), das Stammholz des Färbermaulbeerbaums (Morus tinctoria oder Broussonetia tinctoria), der in Westindien, Südamerika und einigen Theilen von Nordamerika wächst. Es ist hart und fest, von citronengelber Farbe. Es enthält als färbende Verbindung Morin oder Morinsäure $C_{15}H_{10}O_7$($C_{13}H_8O_6$), welches sich in Alkalien mit gelber Farbe löst und mit Metalloxyden meist schwer lösliche Lacke bildet. Daneben findet sich das nicht färbende gelbe Maclurin (Moringerbsäure) $C_{13}H_{10}O_6$.

Das Handelspräparat „Morin“ ist ein Gemisch von Morin und Moringerbsäure, durch Auskochen des geraspelten Gelbholzes mit Soda und Eindampfen der Lösung zum spez. Gew. 1,041 zu erhalten.

Gelbholzabkochung giebt auf Chrombeize olivengelbe bis braune, auf Aluminiumbeize gelbe, auf Zinnbeize lebhaft gelbe Töne.

Fisetholz (Preisser, J. pr. **32**. 162; Bolley und Mylius, Schweigger's polyt. Z. **9**. 22; Koch, B. **5**. 285; Schmid, B. **19**. 1734), junger Fustik, ungarisches Gelbholz, das Kernholz des in Südeuropa heimischen Perrückensumachs (Rhus cotinus), enthält neben einem rothen Farbstoff besonders die als „Fustintannid“ bezeichnete Gerbsäureverbindung des Glukosids Fustin, aus dem mit verdünnten Säuren der in citronengelben Nädelchen krystallisirende Farbstoff Fisetin $C_{15}H_{10}O_6$ (Schmidt, B. **19**. 1734; Herzig, M. **12**. 177; v. Kostanecki und Tambor, B. **28**. 2302) neben Isodulcit entsteht.

Die Anwendung des Fisetholzes ist der des Gelbholzes analog.

Minghit (Feer, Bull. soc. ind. Mulh. **1891**. 85), eine in Indien wachsende Pflanze, enthält einen alkohollöslichen Farbstoff, der auf gebeizten Stoffen die gleichen Färbungen wie das Alizarin hervorruft.

Wau, Gelbkraut, Gilbe. Der in den meisten Ländern Europas wildwachsende Färberwau, Reseda luteola, giebt eine gelbgrüne Abkochung, welche den von Chevreul 1832 entdeckten Farbstoff Luteolin (Moldenhauer, A. **100**. 180; **112**. 107; Schützenberger und Paraf, C. r. **52**. 92; J. pr. **83**. 368; Rochleder und Breuer, ebenda **99**. 433; Perkin, Soc. **69**. 206. 799) $C_{15}H_{10}O_6(C_{12}H_8O_5)$ enthält. Derselbe giebt mit Thonerdebeize eine tiefgelbe, mit Zinnchlorür orangegelbe, mit Chrombeize olivengelbe Färbung.

Quercitron (Chevreul, Bolley, A. **37**. 101; Rigaud, A. **90**. 283; Hlasiwetz, A. **112**. 109; Hlasiwetz und Pfaundler, B. **12**. 1178; **21**. 2046. 2174; A. **127**. 362; Zwenger und Dronke, A. Suppl. **1**. 267; Liebermann und Hamburger, B. **12**. 1179; Herzig, M. **6**. 877; Herzig und Smoluchowski, M. **14**. 53), die Rinde der Färbereiche (Quercus nigra, Q. tinctoria), die in Nordamerika wild wächst und in Deutschland und Frankreich angebaut wird. Handelsprodukt bildet die der äusseren schwarzen Schicht beraubte gelbe Rinde, gemahlen als Pulver oder in Form eines flüssigen oder festen Extraktes.

Der in hellgelben Nädelchen krystallisirende Farbstoff Quercitrin (Quercitronsäure) $C_{21}H_{22}O_{12}$, den Chevreul darin zuerst auffand, ist ein Glukosid und zerfällt mit verdünnten Säuren in Quercetin $C_{15}H_{10}O_7$ und Isodulcit

$$C_{21}H_{22}O_{12} + H_2O = C_{15}H_{10}O_7 + C_6H_{14}O_6.$$

Quercitrin und Quercetin sind beides gelbe Farbstoffe, die Färbungen — auf Thonerde-, Chromoxyd- und Zinnoxydulbeizen — dürften der Hauptsache nach dem Quercetin ihre Entstehung verdanken.

Das Handelspräparat Flavin (Soxhlet, Färb.-Ztg. **1890/91**. 164; Ch.-Z. **1890**. 1345), welches eine 16mal so grosse Färbekraft besitzt, wie die Quercitronrinde, enthält beide Farbstoffe gemischt.

Lo-Kao (Chinesisches Grün) (Cloëz und Guignet, B. **5**. 388; C. r. **74**. 994; Kayser, B. **18**. 3417; Löffler, Das Chinagrün.

Weimar 1861; Rondot, Notice du vert de Chine. Paris 1858; Charvin, W. J. 1861. 567) ist ein von China aus in länglichen dünnen Blättchen mit violettem oder grünem Reflex in den Handel kommender Farbstoff, der aus der Rinde von Rhamnus utilis und Rhamnus chlorophorus hergestellt wird und grösstentheils aus dem Thonerde- und Kalklack einer glukosidartigen Säure besteht. Diese hat nach Cloëz und Guignet, die sie Lokaïn nannten, die Zusammensetzung $C_{28}H_{34}O_{17}$ und zerfällt durch Kochen mit Säuren in Glukose und Lokaëtin $(C_4H_8O_5)_x$; nach Kayser ist das Glukosid (Lokaonsäure) $C_{42}H_{48}O_{27}$, sein Spaltungsprodukt (Lokansäure) — neben dem ein inaktiver Zucker $C_6H_{12}O_6$ (Lokaose) entstehe — $C_{36}H_{36}O_{21}$ zu formuliren. Diese Unterschiede in den analytischen Ergebnissen sind auf die Ungleichmässigkeit in der Zusammensetzung des Farbstoffes zu schieben, der besonders in China zur Erzeugung eines schönen Grüns in der Zeugfärberei verwandt wird.

Gelbbeeren (Kreuzbeeren, Avignonkörner) (Kane, J. pr. 29. 481; Gelatly, J. 1858. 474; Schützenberger und Bertèche, A. ch. (4.) 15. 118; J. pr. 107. 265. 436; C. r. 69. 350; Liebermann und Hörmann, A. 196. 307; B. 11. 952. 1618; 18. 3417; Bolley, D. 157. 295; Smorawsky, B. 12. 1595; Herzig, M. 9. 560; 6. 1020) sind die Beeren verschiedener Rhamnus-Arten. Man unterscheidet persische (farbstoffreiche), levantinische oder türkische (Grenetten) Kreuzbeeren, französische oder Avignonbeeren, spanische, italienische, ungarische und deutsche Beeren.

Sie enthalten das in gelben Nadeln krystallisirende Glukosid Xanthorhamnin $C_{48}H_{66}O_{29}$, das durch verdünnte Säuren in Isodulcit (Rhamnose) und den eigentlichen Farbstoff Rhamnetin $C_{12}H_{10}O_5$ zerfällt.

Das Rhamnetin giebt auf Zinnbeize als Dampffarbe entwickelt ein lebhaftes Gelb. Zur Herstellung des als Malerfarbe dienenden Schüttgelb versetzt man eine Gelbbeerenabkochung mit Alaunlösung und fällt dann durch Kreide den gelben Thonerdelack.

Safflor (Dufour, A. 48. 283; Döbereiner, Schweigger's J. 26. 266; Schlieper, A. 58. 362; Malin, A. 136. 115; Salvétat, J. pr. 46. 475). Die Färberdistel, Carthamus tinctorius, die besonders in Aegypten, Ostindien und Spanien, aber auch in Südamerika, Italien, Ungarn, Oesterreich und Thüringen (Erfurt) angebaut wird, enthält in ihrer Blumenkrone einen löslichen gelben und einen unlöslichen rothen Farbstoff. Nur der letztere, Carthamin oder Carthaminsäure $C_{14}H_{16}O_7$, wird in der Färberei gebraucht. Dasselbe kommt entweder in Wasser suspendirt (Safflorkarmin) oder nach dem Trocknen des Teiges auf Kartonpapier, Glasplatten, Tellern etc. in grünschimmernden Krusten (Tassen- oder Tellerroth, rouge en feuilles, en tasses, en assiettes) vor. Seine rothe ammoniakalische Lösung giebt mit Zinnchlorür gelbbraune, Eisenchlorid braunrothe, Quecksilberchlorid rothe Färbungen. Der schon im Alterthum gebräuchliche Farbstoff ist in der Färberei durch die Theerfarbstoffe stark zurückgedrängt, aber in der Kosmetik zur Herstellung rother Schminke noch sehr beliebt.

Orlean, Annotto, Roucou (A. Ph. 1. 291; Stein und de Vry, J. pr. 102. 175; Kerndt, Braconnot, Böhme, W. J. 1861. 566;

Wagner, J. pr. **51.** 82; Piccard, D. **162.** 139; Bolley und Mylius, J. pr. 93. 359; Stein, ebenda **102.** 175; Etti, B. 7. 446; **11.** 864). Die Samenschalen des aus Südamerika stammenden und dort, sowie in West- und Ostindien kultivirten Strauches Bixa orellana, geben bei der Gährung einen Farbstoff, welcher entweder als Teig oder nach dem Trocknen in Form einer aussen bräunlichrothen, innen rothen weichen Masse im Handel ist und in besonderen Sorten als Guyana-, brasilianische und Cayenne-Orlean unterschieden wird. Hauptbestandtheil ist das in dunkelrothen, metallglänzenden Blättchen krystallisirende Bixin $C_{28}H_{34}O_5$. Orlean färbt animalische und vegetabilische Fasern ohne Beize gelb und dient meist nur als nuancirender Zusatz bei anderen Farbstoffen.

Krapp (engl. madder, französ. garance) (Robiquet und Colin, A. ch. phys. **34.** 225; Claubry und Persoz, ebenda **48.** 69; Runge, J. pr. [1835.] 5. 374; Debus, A. **66.** 356; Robiquet, J. pr. **6.** 130; Schiel, A. **60.** 76; Schunck, A. **66.** 193; Gräbe und Liebermann, A. Suppl. 7. 291; Schunck und Marchlewsky, Soc. **1893. 1.** 969; **1894. 1.** 182) ist die Wurzel einiger Pflanzen aus der Familie der Rubiaceen, besonders der Färberröthe, Rubia tinctorum, die im südlichen Europa und in Kleinasien wild wächst, in Frankreich, Elsass, Schlesien, Ungarn, Banat, Holland, Thüringen etc. kultivirt wird, sowie der im Orient vorkommenden Rubia peregrina und der in Ostindien und Japan heimischen Rubia munjista.

Ueber die Verwendung der Krappwurzel (Rubia) zum Färben berichten schon Plinius, Dioscorides u. A., aus der späteren Bezeichnung varantia entstand das Wort garance. Krapp und damit gefärbte Stoffe sollen im 7. Jahrhundert in St. Denis im Handel gewesen, der Anbau der Pflanze durch Karl den Grossen gefördert worden sein, worauf dieselbe aber wieder aus Frankreich verschwand. Dann tauchte der Krappbau erst im 16. Jahrhundert wieder auf, namentlich in Schlesien (1507 von Haller eingeführt) und Holland, während er in Frankreich erst seit 1729, von Hagenau im Elsass ausgehend, zu neuer Blüthe sich entwickelte. In Avignon baute Johann Althen, ein Armenier aus Ispahan, die Färberröthe an; 1760 wurde von Hoffmann in Hagenau die erste Krappmühle errichtet, im gleichen Jahre durch Ludwig's XVI. Minister Bertin aus Cypern bezogener Krappsamen in der Provence und dem Elsass vertheilt. 1789 verkaufte man schon für 3 Millionen Mark Krapp aus der Provence nach England, im folgenden Jahre exportirte das Elsass 50000 Centner davon. Die unter der Republik und dem ersten Kaiserreiche bis unter den Bedarf des Landes gefallene Produktion Frankreichs hob Louis Philippe durch Einführung der rothen Militärhosen. Die noch im Jahre 1868 auf 70000 Tonnen geschätzte Gesammtproduktion aller krappbauenden Länder hat sich seit der noch im genannten Jahre gelungenen Auffindung der Konstitution und Synthese des Alizarins, des wichtigsten Krappfarbstoffes, ausserordentlich verringert.

Die, in Europa 2- bis 3jährig, in der Levante 5- bis 6jährig, geerntete Wurzel zeigt nach dem Trocknen unter einer dünnen Oberhaut eine bräunliche Rinde und röthlichgelben Kern. So kommt unzerkleinert aus Smyrna und Cypern der türkische oder levantinische Krapp (Lizari oder Alizari) als beste Sorte in den Handel. Sonst werden die Wurzeln durch Dreschen und Reiben zwischen groben Sieben oder Mühlsteinen der feinen Wurzelfasern und der Rinde (die als Mullkrapp die geringste Sorte bilden) „beraubt" und dann zu Pulver zerrieben, und, je nach der Herkunft, als holländischer oder zeeländischer, elsässer oder pfälzer, Avignon- oder französischer, schlesischer etc. Krapp verkauft.

Der frische der Wurzel entnommene Saft ist gelb und durchsichtig und enthält die Farbstoffe in Form von Glukosiden, durch deren Spaltung er sich an der Luft allmälig röthet. Die beständigste dieser Verbindungen ist die von Rochleder entdeckte Ruberythrinsäure (Rochleder, A. **80.** 324; Schunck,

A. 66. 176; J. Ch. 1855. 666; E. Kopp, ebenda 1861. 938; Gräbe und Liebermann, A. Spl. 7. 296; Liebermann und Bergami, B. 20. 2241) $C_{26}H_{28}O_{14}$, die durch Säuren, Alkalien oder Fermente unter Aufnahme von Wasser in Alizarin $C_{14}H_{8}O_{4}$ und Zucker zerfällt. Ausserdem sind an Farbstoffen aus dem Krapp zu erhalten: das ps-Purpurin $C_{15}H_{8}O_{7}$, das über 160° C., aber auch schon in der heissen wässerigen Krappflotte unter Kohlensäureabspaltung übergeht in Purpurin $C_{14}H_{8}O_{5}$, welches seinerseits ein Purpurinhydrat $C_{14}H_{8}O_{5} . H_{2}O$ bildet. Aus dem ps-Purpurin mancher Krappsorten, besonders des ostindischen (Rubia munjista) entsteht auch in kleinen Mengen das Munjistin $C_{15}H_{8}O_{6}$, aus Purpurin sowohl wie aus Munjistin das dem Alizarin isomere Purpuroxanthin $C_{14}H_{8}O_{4}$. Endlich findet sich noch in manchen Krappsorten das Rubiadin (Methylpurpuroxanthin) $C_{15}H_{10}O_{4}$. Von diesen 7 Farbstoffen sind die 4 erstgenannten roth, die letzteren 3 gelb, von Bedeutung für die Färberei besonders Alizarin und Purpurin, die haltbare und echte Färbungen auf gebeizten Stoffen geben, dieses lebhafte rein rothe, jenes mehr bläulich und violett nuancirte Farben.

Eine Anzahl für die praktische Verwendung in der Färberei dargestellter Krapppräparate, welche diese Farbstoffe in freiem Zustande enthalten, giebt je nach dem Ueberwiegen des einen oder anderen derselben mit Beizen verschiedene Färbungen. Die Herstellung derselben geschieht durch Extraktion mit Wasser, Säure oder anderen Lösungsmitteln und führt, soweit dabei eine Gährung mitwirkt, zugleich zur Gewinnung des Krappspiritus aus dem Zucker der Glukoside, dessen Gehalt an Fuselöl und einer eigenthümlichen Kampherart ihn freilich nur für bestimmte Zwecke verwendbar macht. Solche Krapppräparate sind Krappblumen (D. **124**. 201; **126**. 206. 372; **135**. 398), Garancin (D. **33**. 158; **43**. 381), Pinkoffin (Alizarine commerciale) (D. **149**. 205; **167**. 451), Krappkarmin (D. **167**. 450), Garanceuse (D. **92**. 64; **98**. 48; **105**. 43; Ch.-Z. **1888**. 913) und die Präparate von Kopp (Bull. soc. ind. Mulh. **1867**. 437; D. **216**. 447) und Pernod (D. **179**. 483; **183**. 304; **187**. 329. 409; **191**. 157; **197**. 438).

Den Werth von Krapp und Krapppräparaten bestimmt man durch eine Probefärbung. Aus den Färbereien sind beide heute durch die synthetischen Alizarinfarbstoffe verdrängt, man zieht den Krapp nur noch zu untergeordneten Dienstleistungen, zur Anstellung der Waidküpe, zum Nuanciren in der Wollfärberei u. dergl. heran.

Berberitzenwurzel (Büchner, A. **24**. 228; Fleitmann, A. **59**. 176; Hirschhausen, Fr. **24**. 157; Perrins und Hlasiwetz, A. **83**. 276; **122**. 256; E. Schmidt, A. Ph. **1887**. 141; **228**. 596; **230**. 287; Perkin, Soc. [**1889**.] 1. 63; [**1890**.] 1. 991; Gaze, Schreiber und Stubbe, A. Ph. **228**. 604; Link, ebenda **230**. 292), die Wurzelrinde des in Europa und Indien heimischen Strauches Berberis vulgaris, enthält den basischen Farbstoff Berberin $C_{20}H_{17}NO_{4}$. Der Extrakt dient fast nur zum Gelbfärben von Leder.

Curcuma (Daube, B. **3**. 609; Kachler, B. **3**. 713; Iwanow-Gajewski, B. **3**. 625; **5**. 1103; **6**. 196; Jackson, B. **14**. 485; Jackson und Menke, B. **15**. 1761; **16**. 572; **17**. 332; Am. J. **4**. 77). Die Wurzelknollen der besonders in Südasien vorkommenden Curcuma longa und Curcuma viridiflora enthalten das Curcumin $C_{14}H_{14}O_{4}$, gelbe glänzende Krystalle, die mit Alkalien braunrothe Lösungen, mit Erdalkalien rothbraune, mit Thonerde einen hellgelben und mit Bleioxyd einen feurigrothen Niederschlag geben. Animalische und vegetabilische Fasern werden von Curcumalösung ohne Beize gelb gefärbt.

Orseille (Schunck, A. 41. 159; 54. 269; Stenhouse, A. 149. 288; Hesse, A. 117. 323; de Luynes, W. J. 1863. 612; Robiquet, A. ch. 42. 245; 58. 320; A. 117. 200; Gerhardt, A. ch. [3.] 25. 320; Dumas, A. 27. 149; Liebermann, B. 7. 247; 8. 1649; Heeren, Gauthier de Claubry, W. J. 1861. 560; 1863. 612; Spence, W. J. 1859. 490; Guinon, W. J. 1859. 492). Die Orseillefärberei, welche schon früh im Orient betrieben wurde, ist im 14. Jahrhundert durch die Italiener auch in Europa bekannt geworden. Dieselbe geht von den Farbenflechten Lecanora und Roccella tinctoria und einigen Variolaria-Arten aus, die an der Ostküste Afrikas, der Westküste Südamerikas, sowie auf Ceylon, an den Mittelmeerküsten, auf den Azoren und Canarischen Inseln vorkommen.

Die in ihnen enthaltenen „Flechtensäuren" (Erythrin, Lecanor-, Evern-, Usnin-, Roccellsäure) zerfallen sämmtlich bei der Einwirkung von Alkalien in Erythrit und Orcin $C_7H_8O_2$, und dieses bildet unter dem Einflusse von Ammoniak und Luft Orceïn $C_7H_7NO_3$, den eigentlichen Farbstoff, ein amorphes braunes Pulver, welches sich in Alkalien mit violetter Farbe löst und mit Metallsalzen rothe bis violette Fällungen giebt.

Handelsprodukte sind: Orseille in Teig, durch Aussetzen der ganzen Flechten mit Ammoniak an der Luft erhalten und zerfallend in (bessere) Kraut- und (geringere) Erdorseille; Orseilleextrakt, welcher hergestellt wird, indem man mit Kalkwasser die unlöslichen Säuren aus den Flechten extrahirt, mit Mineralsäure ausfällt und für sich in Orceïn verwandelt; französischer Purpur, der aus der Lösung des Farbstoffes gefällte Kalklack derselben, und Cudbear, Persio oder rother Indigo, eine durch Eintrocknen aus Teigorseille oder Orseilleextrakt gewonnene pulverförmige Masse.

Weitere Farbstoffe pflanzlicher Herkunft, die entweder durch die Theerfarbstoffe ausser Gebrauch gesetzt sind, oder nur für bestimmte Zwecke Verwendung finden, sind:

Rothe. Alkanna, die Wurzel von Anchusa tinctoria, aus der ein dunkelrother weicher Extrakt, Alkannin, hergestellt wird; dient zum Färben von Pommaden, Oelen, Tinkturen. Drachenblut, das Harz der Drachenpalme, Calamus Draco, hauptsächlich für Firnisse u. dergl. verwandt. Harmalaroth, aus den Samen von Peganum Harmala. Kamala, aus den Drüsen des in Südasien vorkommenden Mallotus philippinensis (Rottlera tinctoria), als ziegelrothes, sandiges Pulver, dessen färbender Bestandtheil das Rottlerin $(C_{11}H_{10}O_3)_x$ ist; wird in den Ländern der Gewinnung zum Färben von Seide verwandt. Chica (Carajuru), aus den Blättern von Bignonia Chica, enthält das Chicaroth, welches Wolle luft- und lichtecht orangeroth färbt. Monardaroth, aus Monarda didymia. Carotin, aus der Mohrrübe (Daucus carota). Sorghumroth, aus Zuckerhirse (Sorghum saccharatum). Auch die Farbstoffe der Kirschen, Himbeeren, Blaubeeren, Hollunderbeeren, der in den Blüthenblättern der Malve (Althaea rosea), der Klatschrose (Papaver Rhoeus) und der Päonie (Paeonia officinalis) enthaltene werden gelegentlich zum Rothfärben benutzt.

Gelbe. Safran, die Narben der Blüthe von Crocus sativus enthalten Crocin, ebenso wie die chinesischen Gelbschoten, Wongshy,

die Früchte der in Südostasien heimischen Gardenia florida, radicans, grandiflora; der Farbstoff färbt Thierfaser ohne Beize echt gelb. Ginster (Farbblumen, Gilbkraut, gelbe Scharte), Blätter, Blüthen und junge Zweige verschiedener Genista-Arten, wird wie Wau verwendet. Scharte (Serratula tinctoria) enthält Serratulin und dient in der Bandfärberei. Sooranjee, Morindagelb, von Morinda citrifolia, umbellata, Morindin enthaltend. Datisca, die Blätter und Wurzeln von Datisca cannabina, wird in Ostindien zum Gelbfärben von Seide benutzt. Rhabarber, die Wurzel verschiedener Rheum-Arten, welche Chrysophansäure (Dioxymethylanthrachinon) enthalten. Stechpalme, Ilex aquifolium, worin Ilixanthin vorkommt.

Grüne. Chlorophyll oder Blattgrün, der Farbstoff der grünen Blätter und Gräser. Saftgrün, eine eingedickte Abkochung unreifer deutscher Kreuzbeeren (Rhamnus cathartica), das Xanthorhamnin derselben enthaltend, mit Zusatz von etwas Alaun und Indigokarmin.

Blaue. Lackmus aus verschiedenen Flechten, besonders Lecanora-Arten, dargestellt und Azolitmin $C_7H_7NO_4$ enthaltend; das diesem verwandte Tournesol aus dem Kraute von Crozophora tinctoria. Der blaue Farbstoff der schwarzen Malve, Althaea rosea.

Ueber die auch vielfach zum Färben benutzten gerbstoffhaltigen Materialien siehe den Abschnitt „Gerberei“.

Farbstoffe animalischen Ursprungs.

Cochenille (Pelletier und Caventou, A. ch. [2.] 2. 194; Schützenberger, C. r. 46. 47; Schaller, Bl. [2.] 2. 414; Warren de la Rue, A. 64. 1; Hlasiwetz und Grabowsky, A. 141. 329; Will und Leymann, B. 18. 3180; Liebermann und van Dorp, B. 4. 655; A. 163. 97; Liebermann, B. 18. 1969; v. Kostanecki und Niementowsky, B. 18. 250; Lafar, J. pr. 43. 130; Feitler, Z. 1892. 136; v. Miller und Rohde, B. 26. 2647; Schunck und Marchlewsky, B. 27. 2979). Der Farbstoff ist in den Weibchen der Nopalschildlaus Coccus cacti enthalten, welche auf verschiedenen Kaktus-Arten, besonders Opuntia coccinellifera lebt und auf diesen in Mittel- und Südamerika, West- und Ostindien, am Kap der guten Hoffnung, auch in Algier, Spanien, auf Teneriffa und Malta gezüchtet wird. Die ungeflügelten Weibchen werden gesammelt und durch siedendes Wasser, Dampf oder trockene Hitze getödtet und gelangen als 1—2 mm lange ovale Körner in den Handel, theils als silbergraue, theils als schwarze Cochenille oder Zaccatilla, je nachdem sie den ursprünglich anhaftenden weisslichen Wachsüberzug (Coccerin) bei der Behandlung behalten oder verloren haben; geringere Sorten werden als Mestica und Granilla bezeichnet. Die beste Sorte ist die Honduras-, dann folgt Teneriffa-, Veracruz-, Java- und spanische Cochenille.

Die im gepulverten Zustande dunkelrothe Cochenille enthält bis zu 15% Karminsäure, eine dunkelpurpurrothe Masse mit grünem Reflex, zerrieben ein zinnoberrothes Pulver, und ist in Wasser und Alkohol löslich, in Aether unlöslich. Dieselbe ist nach v. Miller und Rohde als ein Dihydrat des Methyldioxy-α-Naphtochinons von der Formel $C_{11}H_{12}O_6$ (?) anzusehen. Die früher sehr ausgedehnte Verwendung des Farbstoffes in der Zeugfärberei ist in Folge der Einführung der Theerfarben sehr zurückgegangen.

Aus der Cochenille hergestellte Präparate sind: Kuchencochenille, in Kuchenform gestampfte Cochenille, ca. 80 % des Farbstoffes der gewöhnlichen Cochenille enthaltend. Karminlack (Florentiner, Pariser, Wiener Lack), die durch Alaun oder Alaun und Zinnsalz aus alkalischer Cochenillelösung dargestellten Niederschläge; sie dienen als Wasser- oder Oelfarben in der Tapeten-, Stein- und Buchdruckerei. Cochenillekarmin, ein sehr feuriges und schön hellrothes Präparat, das als zartes Pulver oder in grösseren Stücken in den Handel kommt und nach verschiedenen, geheim gehaltenen Methoden hergestellt wird; dasselbe ist als ein Thonerdekalkalbuminat des Farbstoffes anzusehen und wird als Oel- und Wasserfarbe in der Malerei, sowie zum Färben von Zuckerwaaren und künstlichen Blumen, zur Tintenfabrikation und zum Zeugdruck angewendet. Cochenille ammoniacale, entsteht durch längere Behandlung von gemahlener Cochenille mit Ammoniak unter Luftabschluss und darauf folgende Fällung mit Thonerdehydrat und wird in Form von dunkelbraunen Tafeln verkauft.

Lac-Dye (R. E. Schmidt, B. 20. 1285) oder Lac-Lac, ein dem vorigen sehr ähnlicher Farbstoff, stammt ebenfalls von einer Schildlaus, Coccus lacca oder Coccus ficus, welche in Ostindien auf den Zweigen von Ficus religiosa und Ficus indica leben, wo die jungen Thiere von dem in Folge ihres Stiches ausfliessenden Milchsafte der Pflanze eingehüllt werden und mit demselben zu einem dunkelrothen Harze eintrocknen. Die hievon bedeckten abgebrochenen Zweige bilden den Stocklack, der ca. 10 % Farbstoff enthalten soll, das abgebröckelte und wohl schon eines Theiles seines Farbstoffes beraubte Harz den mit ca. 2,5 % Farbstoffgehalt im Handel befindlichen Körnerlack. Der daraus extrahirte Farbstoff ist die Laccaïnsäure $C_{16}H_{12}O_8$, das zurückbleibende Harz bildet nach der Reinigung den Schellack. Die Verwendung ist der der Cochenille analog.

Kermes, Alkermes, Kermesbeeren, Kermeskörner, Scharlachkörner sind die getrockneten Weibchen der Kermesschildlaus, Coccus ilicis, die sich in Südeuropa und dem Orient an der Kermes- oder Scharlacheiche, Quercus coccifera, findet. Die braunrothen erbsengrossen Körner enthalten einen Farbstoff, der dem der Cochenille nahe steht und nur noch im Morgenlande zum Färben der Kopfbedeckungen (Türkenkappen) Anwendung findet.

Ausserdem sind noch einige andere Coccus-Arten zum Färben verwandt worden.

Der Saft der Purpurschnecke (Lacaze Diethiers, W. J. 1860. 488; Schunck, B. 12. 1359; Bizio, B. 6. 142; Witt, Letellier, C. r. 111. 307; Lepetit, F.-Z. 1889/90. 315), Purpurea lapillus, Purpurea haemartoma und einiger Murex-Arten, enthält einen Farbstoff Punicin, der im Alterthum zur Herstellung des hochgeschätzten Purpurs diente; dasselbe scheint Indigblau nebst einem weniger lichtbeständigen rothen Farbstoffe zu sein.

Purrée oder Piuri, Indischgelb (Stenhouse, A. 51. 423; Erdmann, J. pr. 33. 190; Baeyer, A. 155. 257; v. Kostanecki, B. 19. 2919; Külz, Z. f. Biologie 1887. 475; Gräbe, A. 254. 265. 273;

Farbstoff	Wasser-Auszug	Natronlauge 1 : 10	Schwefels. Thonerde und kohlens. Natron 1 : 10	Eisenchlorid 1 : 10	Chlorcalcium 1 : 10	Chlorwasserstoffsäure 1 : 10	Bemerkungen
Krapp	schmutzigroth	blauroth	roth	dunkelbrauner Niederschlag	rother Niederschlag	rother Niederschlag	—
Sandelholz	extrahirt nicht	blaurother Auszug	„	schwarzbrauner Niederschlag	rother Niederschlag	rother Niederschlag	Alkoh., roth. Auszug, Karminlack
Blauholz	blauroth	violetter Niederschlag	rothviolette Lösung	schwarze Lösung	roth. Niederschl. in konz. Lösung	gelbrothe Farbe	—
Gelbholz	rothgelbe Lösung	violetter Niederschlag	gelbe Lösung	schwarzer Niederschlag	roth. Niederschl in konz. Lösung	„ „	—
Fisetholz	rothe Lösung	blaurothe Farbe	rothgelbe Lösung	dunkeloliver Niederschlag	rother Niederschlag	hellgelbe Farbe	—
Quercitron	rothgelbe Lösung	rothe Farbe	gelber Niederschlag	dunkelgrüner Niederschlag	gelber Niederschlag	„ „	Flavine
Curcuma	gelbe Lösung	„ „	gelber Niederschlag	gelber Niederschlag	gelber Niederschlag	„ „	—
Orlean	„ „	gelbe Farbe	gelbe Lösung durch Uebergiess.	schwarz. Niederschl., mit Schwefels. blau	rother Niederschlag	rothe Farbe	färbt Baumwolle in alkal. Lösung
Catechu	trübe gelbbraune Lösung	klare rothgelbe Farbe	gelbe Farbe	dunkelgrüner Niederschlag	gelber Niederschlag	hellgelber Niederschlag	Kaliumbichromat b. Erhitzen rothbraun
Catechu, präp. .	klare gelbbraune Lösung	rothbrauner Niederschlag	„ „	hellolive Farbe	gelber Niederschlag	hellgelber Niederschlag	Kaliumbichromat gelbbraun
Galläpfel	schmutziggelbe Farbe	rothgelber Niederschlag	weissgelbe Farbe	schwarzblauer Niederschlag	Trübung	hellgelber Niederschlag	—
Sumach	schmutziggelbe Farbe	rothgelber Niederschlag	gelbe Farbe	schwarzer Niederschlag	gelber Niederschlag	hellgelber Niederschlag	—
Cochenille	blaurothe Farbe	blaurothe Lösung	rothe Farbe	schwarze Farbe	schwarzer Niederschlag	gelbrothe Farbe	
Tannin	farblos	weissgelber Niederschlag	weissgelber Niederschlag	schwarzblauer Niederschlag	Trübung	hellgelber Niederschlag	—
Lac-dye	rothe Farbe	blaurothe Lösung	rothe Farbe	grauer Niederschlag	roth. Niederschl. in konz. Lösung	gelbe Farbe	—
Cudbear	blaurothe Farbe	„ „	mit $Al_2(SO_4)_3$ hellrothe Farbe	hellrothe Farbe	roth. Niederschl. in konz. Lösung	gelbrothe Farbe	Orseille

Mukharji. J. soc. arts V. 32. 56; F.-Z. 1893/94. 250) kommt aus Indien und China und wird in ersterem Lande in Monghyr aus dem Harn von Kühen gewonnen, die mit Mangoblättern gefüttert sind, wodurch der gelbe Farbstoff der Galle zunimmt. Es enthält das Magnesiumsalz der Euxanthinsäure. Man macht daraus eine gelbe Malerfarbe (jaune indien).

Zur Charakterisirung der gebräuchlichen natürlichen Farbstoffe eignen sich vorstehende Reaktionen[1]) derselben.

Wirthschaftliches.

Die jährliche Produktion aller Länder an Indigo beläuft sich nach Schultz der Schätzung nach auf:

Bengalen	4 000 000 kg	= 40 Mill. Mark
Madras	1 100 000 „	= 8 „ „
Manila, Java, Bombay .	1 000 000 „	= 10 „ „
Centralamerika . . .	1 125 000 „	= 12 „ „
China und andere Länder	1 000 000 „	= 10 „ „
zusammen	8 225 000 kg	= 80 Mill. Mark.

Der jährliche Indigoverbrauch im deutschen Zollgebiete betrug:

im Jahre	im Ganzen in Tonnen à 1000 kg	pro Kopf der Bevölkerung in kg
1836/40	861	0,03
1846/50	884	0,03
1856/60	654	0,02
1866/70	741 [2])	0,02
1870/80	913	0,02
1886/90	1104	0,02
1891	710	0,01

Ostindien erntete (nach dem Berichte der Firma J. G. Müller & Co. in Stuttgart, F.-Z. 1892/93. 40) in zehnjährigem Durchschnitt:

1811/20	80 900 Maunds[3])	1861/70	96 852 Maunds[3])
1821/30	107 880 „	1871/80	112 469 „
1831/40	111 304 „	1881/90	135 960 „
1841/50	125 641 „	1891/92	150 506 „
1851/60	104 860 „	1892/93 geschätzt:	87 000 „

Von dem in Kalkutta zu Markte kommenden Indigo wurden (nach dem Berichte der Aeltesten der Kaufmannschaft zu Berlin für 1895) exportirt nach:

im Jahre:	1893/94	1894/95
Deutschland, Oesterreich, Holland und Belgien	10 389	11 463 Kisten[4])
England	6 363	8 931
Frankreich	3 225	5 039
Italien und Schweiz	588	933
Russland	1 642	1 815
Amerika	4 203	8 917
Klein-Asien, Aegypten, Arabien	1 321	2 876
Insgesammt	27 731	39 974 Kisten.

Grosshandelspreise für Indigo verzeichnet der „Statistische Auszug in Bezug auf Hamburgs Handelszustände" für Hamburg:

---

[1]) Nach Papier-Ztg. 1891. 2211.
[2]) Die Zahl gilt nur für die Jahre 1858 bis 1860.
[3]) 1 Bazar-Maund = 37 324,20 g.
[4]) 1 Kiste Indigo = ca. 3½ Factory-Maunds.
1 F.-Maund = 32,5 kg.

im Jahr:	Sorten: Guatemala	Bengal, gut violett	Java
	pro 100 kg in Mark		
1871	1636	2052	2176
1880	1202	1848	1938
1890	844	1204	1274
1891	900	1250	1300
1892	838	1158	1260
1893	1050	1350	1450
1894	1018	1270	1314

Nach den Berichten der Handelskammer in Barmen für 1894 und 1895 betrug

für die Jahre:	1885	1890	1891	1892	1893	1894	1895
der Indigovorrath in Europa				Kisten			
am 1. Januar	21367	15950	11930	14866	11736	13659	11124
der europäische Import von:							
Bengalen	31100	28530	19816	27404	13179	22207	28181
Madras	7167	9760	5100	7340	10988	8480	12254
Java	9403	7460	8800	8559	6631	4939	5501
Mittel-Amerika	5310	4267	4050	2985	3290	2242	4143
Manila	253	333	1820	500	4835	—	522
also disponibel	74600	66300	51516	61654	50659	51527	61725
Vorrath am 31. Dezember .	14900	11930	14866	11736	13659	11124	12729
also verbraucht	59700	54370	36650	49918	37000	40403	48996

Die Preise des Hamburger Grosshandels für Farbhölzer waren (nach dem „Statistischen Auszug in Bezug auf Hamburgs Handelszustände"):

	pro 100 kg in Mark							
	blaue		gelbe		rothe			
im Jahre	Laguna Campèche	Domingo	Tuspan u. Cuba	Maracaibo u. Sabanilla	Pernambuco	Bahia	Costarica u. Lima	Sandel
1871	22,30	10,90	19,08	13,02	70,50	18,64	20,52	10,72
1880	19,82	13,38	15,70	12,40	49,12	21,50	31,06	10,14
1890	23,08	14,74	14,00	8,32	32,00	17,50	18,42	7,36
1891	19,90	13,50	14,00	8,30	32,00	17,50	17,52	6,54
1892	19,20	13,56	13,00	8,62	32,06	14,70	16,96	5,96
1893	20,98	15,88	14,82	10,68	35,00	14,75	17,98	8,42
1894	20,08	14,88	12,78	7,84	31,34	14,06	24,50	8,48

Deutschlands Aussenhandel auf dem Gebiete der Pflanzenfarbstoffe spiegelt sich in den folgenden Zahlen für die letzten Jahre:

	Einfuhr:						
	1890	1891	1892	1893	1894	1895	1896
	Tonnen						
Blauholz	52880,4	41791,4	41662,5	43758,1	45378,1	40325,0	44473,7
Gelbholz	6519,0	4293,1	3092,4	5591,2	5493,8	4448,2	3193,3
Rothholz	6926,3	3032,4	3895,2	2590,2	3355,3	3360,5	3418,6
Farbholzextrakte . .	4685,5	4744,8	4327,0	5382,3	4653,5	5358,5	4945,8
Indigo	2007,8	1265,8	1743,5	1272,5	1507,2	1794,5	1973,3
Indigokarmin	—	46,3	55,7	59,2	27,3	12,2	14,5
Krapp (Färberröthe)	—	246,6	214,7	244,9	193,6	217,2	92,0
Orseille, Orseille-Extrakt, Persio, Lackmus	880,9	441,2	247,9	519,4	202,8	239,6	113,3
Quercitron	1426,3	842,4	1046,7	977,6	1021,0	682,2	727,5
Safflor	11,2	2,5	2,4	1,6	1,2	1,8	3,2
Cochenille	—	93,9	67,4	75,7	71,2	81,9	68,2

	Ausfuhr:						
	1890	1891	1892	1893	1894	1895	1896
	Tonnen						
Blauholz	10741,0	9744,8	10204,5	8386,8	9289,4	8220,1	8909,0
Gelbholz	2074,4	1357,4	1690,2	1046,4	1319,3	1691,4	878,0
Rothholz	1381,7	1205,7	1219,4	831,0	1079,3	1130,1	972,9
Farbholzextrakte	1580,8	1560,1	1520,1	1694,5	1343,8	1262,9	1099,0
Indigo	732,5	555,6	619,6	591,7	606,6	658,0	581,0
Indigokarmin	—	79,8	72,0	58,3	51,4	72,2	54,0
Krapp (Färberröthe)	—	197,0	189,8	154,5	181,9	150,2	111,9
Orseille, Orseille-Extrakt, Persio, Lackmus	254,0	269,5	238,0	133,5	226,0	125,5	121,2
Quercitron	140,1	179,9	270,4	79,6	94,6	111,3	56,0
Safflor	1,3	1,3	0,1	0,1	0,9	—	2,4
Cochenille	—	32,7	33,3	33,1	28,7	28,0	25,7

Literatur. Schützenberger, Die Farbstoffe, deutsch von Schröder (Berlin 1870). — G. Schultz, Die Chemie des Steinkohlentheers. II. (Braunschweig 1887/90). — R. Möhlau, Organische Farbstoffe, welche in der Textilindustrie Verwendung finden (Dresden 1890). — E. v. Cochenhausen, Farbstoffe und Färberei in Muspratt's Chemie in Anwendung auf Künste und Gewerbe. 4. Aufl. 3. 1. — J. Post, Chemisch-technische Analyse. II. (Braunschweig 1891). — F. Böckmann, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. II. (Berlin 1893).

2. Künstliche organische Farbstoffe.

Geschichtliches (vergl. A. Kielmeyer, Die Entwickelung der Färberei, Druckerei und Bleicherei. D. **234**. 62. 144. 226. 324. 411. 477. — W. H. Perkin, „Presidential Address“ auf der 4. Jahresversammlung der Society of Chemical Industry in London den 4. Juli 1885. Soc. ch. J. **4**. 427; H. Caro, Nekrolog auf P. Griess, B. **24**. Ref. I; H. Caro, Ueber die Entwickelung der Theerfarbenindustrie. Vortrag in der chem. Gesellsch. am 22. Juni 1891. Ber. **25**. Ref. 955. Separat erschienen bei R. Friedländer und Sohn. Berlin). Bis zur Mitte des 19. Jahrhunderts war die künstliche Herstellung organischer Farbstoffe der Technik unbekannt; Färbern und Malern dienten für ihre Zwecke die Pflanzenfarben und die damals meist schon lange bekannten natürlichen und künstlichen färbenden Metallverbindungen. Zwar hatte man wiederholt schon Reaktionen beobachtet, bei denen aus organischen Materialien gefärbte und färbende Substanzen entstanden, zu einer praktischen Verwendung derselben war es aber noch nicht gekommen. So war 1776 durch Scheele die Entstehung des Murexids aus der Harnsäure, 1788 durch Hausmann die der Pikrinsäure aus Indigo beobachtet worden, doch dauerte es noch fast ein Jahrhundert, bis diese thatsächlich ersten künstlichen Farbstoffe organischer Herkunft in die Hände des konsumirenden Publikums gelangten. Während die Pikrinsäure nach Welter's Vorgang (1827) durch Einwirkung von Salpetersäure auf indigoblaue oder ungefärbte Wolle und Seide im Stoffe selbst erzeugt wurde, stellte man das Murexid — nach einer zuerst von A. Schlumberger 1853 ausgeführten technischen Vereinfachung der Liebig-Wöhler'schen Methode — aus der Harnsäure des Guanos dar und befestigte es mit Blei- und Quecksilberbeizen als „Roman Purple“ auf der Faser. Als dann Runge (P. A. **31**. 70; **32**. 308) 1834 die Karbolsäure, das Anilin und das Chinolin aus dem Steinkohlentheer abschied, lieferte er in der erstgenannten Verbindung das Material zur Erzeugung der Pikrinsäure in festem Zustande; zugleich beobachtete er die Entstehung der Rosolsäure aus Phenol und das Auftreten einer rothen Substanz bei der Behandlung von Anilinöl mit Chlorkalk, kam aber über die wissenschaft-

liche Feststellung dieser Thatsachen nicht hinaus. Den hervorragenden technischen Werth dieser für die gesammte Theerfarbenindustrie grundlegenden Beobachtung enthüllten erst die eingehende Durchforschung der Natur des Anilins durch **A. W. v. Hofmann und der praktische Blick W. H. Perkin's. Der letztere,** welcher als Assistent Hofmann's mit einer Untersuchung über die Synthese des Chinins beschäftigt war, fand im Verlaufe derselben während der Osterferien 1856, dass durch Oxydation einer Anilinsalzlösung mit Kaliumbichromat sich ein schwarzer Niederschlag bildete, der mit violetter Farbe in Alkohol löslich war. Diese, an sich auch damals nicht überraschende Erscheinung veranlasste den jugendlichen Forscher zu einer Prüfung der neuen Substanz auf ihre Fähigkeit, Gewebsfasern anzufärben; die Färbung gelang überraschend gut und zwar ohne Anwendung jeglicher Beize. Nachdem auch das Gutachten eines Färbers über den neuen Farbstoff günstig ausgefallen war, beschloss Perkin, sich der technischen Herstellung desselben im Grossen zu widmen, begann Anfang Juni 1857 in Gemeinschaft mit seinem Vater und Bruder die Errichtung der ersten Theerfarbenfabrik, unter der Firma Perkin & Sons, in Greenford Green bei London und versandte bereits im Dezember desselben Jahres den am 26. August 1856 in England zum Patent angemeldeten Farbstoff „Mauveïne“ oder „Tyrian Purple“ an Londoner Seidenfärber. Trotz der grossen Schwierigkeiten, die die Fabrikation bei Beschaffung der Ausgangsmaterialien und Auffindung der geeigneten Arbeitsmethoden zu überwinden hatte, sowie des vom Erfinder selbst erst zu beseitigenden Mangels an praktischen Färbevorschriften fand der Farbstoff in Folge seiner Schönheit und Echtheit solch allgemeinen Beifall, dass dieser Erfolg die Aufmerksamkeit aller Fachmänner in erhöhtem Grade der wissenschaftlichen und technischen Bearbeitung des Steinkohlentheers zuwandte.

Das erste Ergebniss, das diese Arbeiten zeitigten, war die Auffindung des Fuchsins. Die Bildung einer rothen Verbindung aus Anilin war schon 1843 von Hofmann (A. 9. 129) bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure, 1856 von Natarson (A. 98. 297) beim Erhitzen mit Aethylenchlorid bemerkt worden, 1858 fand Hofmann (Proc. Royal. Soc. 9. 284) dieselbe als Nebenprodukt bei der Darstellung von Triphenylguanidin aus Anilin und Tetrachlorkohlenstoff. Zu technischer Bedeutung gelangte der Stoff dann erst durch E. Verguin, der das Anilinöl des Handels mit wasserfreiem Zinnchlorid erhitzte und so zu einer ersten, reichen „Fuchsinschmelze“ gelangte. Auf dieses Verfahren nahmen die Lyoner Seidenfärber Renard frères am 8. April 1859 in Frankreich, 4 Tage später in England ein Patent, das die Herstellung des Farbstoffes „von der Farbe der Fuchsiablüthe“ unter Mitwirkung der wasserfreien Chloride von Zinn, Quecksilber, Eisen und Kupfer, sowie seine Anwendung „zum Färben oder Drucken von allen Gewebestoffen, Seide, Wolle, Baumwolle und Garn, und ausserdem von Häuten und Federn“ umschloss. Der Erfolg dieses Farbstoffes, dem der Weg in die Färbereien nun schon durch das Mauveïn gebahnt war und dessen, alles bis dahin gekannte weit übertreffende Schönheit allgemeine Bewunderung erregte, war ein so durchschlagender, dass ein reger Wetteifer in der Aufsuchung neuer Methoden zu seiner Herstellung entfacht wurde, bei dem Jeder unter Vermeidung des patentirten Weges am Gewinne dieser Fabrikation theilzunehmen bestrebt war. So entstanden neue Fabriken, ausser in England und Frankreich auch in Deutschland und der Schweiz; man versuchte die verschiedensten Reagentien zur Oxydation des Anilins, und gelangte zum Ziele, ausser den erwähnten Metallchloriden, auch mit Quecksilbernitrat, Salpetersäure, Jod, Arsensäure und Antimonsäure. Unter zahlreichen Namen, als „Magenta“, „Azaleïne“, „Anileïne rouge“ trat das Produkt an die Oeffentlichkeit und erst nach langem Streite wurde die Identität der verschiedenen Präparate, hauptsächlich durch die Arbeiten Hofmann's (C. r. 54. 428; Proc. R. Soc. 12. 2; Ch. N. 5. 130. 141. 155), der sie sämmtlich als Salze der gleichen, von ihm „Rosanilin“ genannten Base erkannte, festgestellt. Als vortheilhafteste Methode zur Darstellung erwies sich das Arsensäureverfahren, das zuerst von H. Medlock aufgefunden war und auf viele Jahre hinaus allein in Uebung blieb. In dem darauf unter dem 18. Januar 1860 angemeldeten englischen Patent hatte der Erfinder freilich die — thatsächlich unwirksame — wasserfreie Arsensäure und die Einwirkung sowohl in der Hitze, wie in der Kälte — auch letzteres Verfahren unbrauchbar — sich schützen lassen, während E. W. Nicholson (Mitinhaber der Anilin fabrizirenden Firma Simpson, Maule und Nicholson in London) 7 Tage später ein Patent auf das Erhitzen einer Mischung von „Anilin, Toluidin, Cumidin oder deren Gemengen“ mit einer „starken Arsensäurelösung“ verlangte, das den richtigen Weg zum Ziele enthielt. Dennoch gab er dieses Patent zu

Gunsten des von ihm angekauften Medlock'schen auf, welches nach fünfjährigem, vom reichsten Erfolge gekrönten Bestehen in Folge seiner unrichtigen Vorschriften der Anfechtung durch die Konkurrenten erlag.

Ein Jahr später gelangten C. Girard und G. de Laire, welche kurz nach Nicholson ebenfalls das Arsensäureverfahren der Fuchsinbereitung gefunden hatten, durch Behandlung von Fuchsin mit Anilin zur Darstellung des Anilinblaus, von ihnen „Bleu de Lyon" genannt (engl. Pat. vom 12. Februar 1861), neben einem als Zwischenstufe auftretenden violetten Farbstoff, dem „Violet impérial".

Inzwischen führte die Durchforschung des Fuchsinbildungsprozesses Hofmann 1862 zur Aufstellung der richtigen Formel $C_{20}H_{19}N_3 . H_2O$ für die Rosanilinbase (Proc. R. Soc. **12**. 6), und im darauf folgenden Jahre auch zur Erklärung der auffälligen Anzahl von 20 Kohlenstoffatomen durch die Erkenntniss, dass der Farbstoff nicht aus reinem Anilin, auch nicht aus reinem Toluidin, sondern nur bei Anwendung eines Gemisches dieser beiden Basen sich erhalten lässt (Proc. R. Soc **12**. 645). Ebenso erkannte er gleich darauf die Base des Anilinblaus als triphenylirtes Rosanilin (Proc. R. Soc. **13**. 9). Die eigentliche Konstitution des komplizirten Rosanilinmoleküls war damit allerdings noch nicht aufgedeckt, die Lösung dieses Problems gelang erst anderthalb Jahrzehnte später. Doch trug die Erkenntniss des Anilinblaus sofort auch ihre industriell werthvollen Früchte durch die Auffindung von Hofmann's Violett (engl. Pat. 1291 von 1863) und der ganzen Reihe von Farbstoffen, die durch Erhitzen von Fuchsin mit den Halogenderivaten der Alkoholradikale herstellbar ist; als „Dahlia" und „Primula" kamen ihre ersten Repräsentanten damals in den Handel. Bei der fabrikmässigen Erzeugung des hierhin gehörigen Jodvioletts durch Hofmann's Schüler Nicholson, das ausgedehnte Verbreitung fand, trat zuerst das geschlossene Druckgefäss, der Autoclav, in den Dienst der Theerfarbenindustrie.

Ebenfalls von Nicholson rührt die, zuerst beim Anilinblau von ihm ausgeführte Umwandelung eines nur in Alkohol löslichen Farbstoffs in einen wasserlöslichen durch Einführung von Sulfogruppen (engl. Pat. 1857 von **1862**) her, wodurch für viele Farbstoffe erst die Anwendbarkeit ermöglicht ist.

In dieselben Jahre fällt die Auffindung des wenig lichtbeständigen Lauth-schen Aldehydblaus (Soc. Chim. Paris, Rep. Chim. Appl. **1861**. **3**. 273), aus Fuchsin und Acetaldehyd mit Schwefelsäure erhalten, und des, einem besonderen Zufalle seine Entdeckung verdankenden Anilingrüns von Cherpin (Hofmann, Girard und de Laire, Rapport du Jury international de l'exposition de Paris 1867. 7. 265; Usèbe, engl. Pat. 254 von **1863**; franz. Pat. 56 109 v. 28. Okt. **1862**).

Auch Derivate der Rosolsäure kamen in den Handel. Dieser, wie erwähnt, schon durch Runge's Hände gegangene Farbstoff erregte von neuem Aufmerksamkeit, seit eine neue Art seiner Darstellung, 1861 von Kolbe und Schmidt (A. **119**. 169) veröffentlicht und schon 2 Jahre vorher von J. Persoz (Wurtz, Dict. de chim. S. 825), heimlich gefunden war; als „Corallin" und „Aurin" bildet er ein nur in alkalischen Lösungen rothes Färbematerial, durch Erhitzen mit Ammoniak wandelt er sich in das säurebeständigere „Paeoninroth", aus dem man mit Anilin ein schönes Blau, „Azulin", darstellte.

Das Jahr 1863 brachte das für die Baumwollfärberei sowie den Kattundruck wichtige Anilinschwarz J. Lightfoot's (engl. Pat. 151 von **1863**), die folgenden Jahre die ersten Induline von Dale und Caro (engl. Patent 3307 von **1863**), Perkin's Safranin (Ch. N. **3**. 348; **19**. 181; **22**. 80), als erste Naphtalinfarbstoffe Martius' „Manchestergelb" (Dale, Caro und Martius, engl. Pat 2785 von **1864**) und Clavel's „Magdalaroth" (engl. Pat. 225. 2296 von **1868**), als erste Azofarbstoffe das von Mène (J. **1861**. 496; J. pr. **1861**. 82. 462; Dale und Caro, engl. Pat. 3307 von **1863**) beschriebene, von Nicholson eingeführte „Anilingelb", sowie das „Phenylen- oder Manchesterbraun" von Dale und Caro (engl. Pat. 3307 von **1863** [zuerst beobachtet von Martius]), das vom Diphenyl stammende „Palatinorange" Caro's (Bad. Anilin- und Sodafabrik [Caro] 1869) und noch manchen anderen mehr oder minder werthvollen Farbstoff.

Eine wesentliche Verbesserung der Fuchsinfabrikation bedeutete das zuerst 1861 von Laurent und Castelhaz, dann später von Coupier vorgeschlagene und zu Anfang der 70er Jahre zu praktischer Verwendung gestaltete Nitrobenzolverfahren (pat. am 5. April **1866**; W. J. **1869**. 568. 569; vergl. B. **6**. 423. 1072), welches ohne die bis dahin allgemein gebräuchliche Arsensäure arbeitet und sowohl zu giftfreien Farbstoffen führt, als auch die Entstehung der massen-

haften Arsenrückstände und die mit deren Beseitigung verbundenen Schwierigkeiten vermeidet.

Eine Bereicherung nach anderer Richtung brachte im Jahre 1868 die Aufhellung der Konstitution der im Krapp enthaltenen natürlichen Farbstoffe, des Alizarins und Purpurins, die Gräbe und Liebermann (B. 1. 49. 104) unter Benutzung der von Baeyer herrührenden Zinkstaubdestillation als Derivate des Anthracens erkannten. Nachdem es ihnen (B. 2. 14. 332; A. Spl. 7. 257; A. 160. 121; Caro, Gräbe und Liebermann, engl. Pat. 1936 vom 25. Juni 1869) und fast gleichzeitig auch Perkin (engl. Pat. 1948 vom 26. Juni 1869) bald darauf gelungen war, umgekehrt das Alizarin aus seiner Muttersubstanz aufzubauen, war mit dieser ersten künstlichen Synthese eines natürlichen Pflanzenfarbstoffs ein Fortschritt gemacht, wie ihn die gesammte Technik nur in wenigen Beispielen aufzuweisen hat. Das noch im gleichen Jahre im Handel erscheinende Kunstprodukt erwies sich sofort als ein gefährlicher Gegner der natürlichen Krapppräparate, die es in Folge seiner überlegenen Reinheit, Ausgiebigkeit und bequemen Anwendbarkeit nach kurzer Zeit völlig aus dem Felde schlug.

Diese Verdrängung des Pflanzenfarbstoffes durch das Kunstprodukt war eine so rasche und gründliche, dass die Jahresproduktion an künstlichem Alizarin im Jahre 1873 bereits gleich dem früheren Verbrauch an Krappfarbstoffen war und der französische Krappbau bis zum Jahre 1878 auf den fünfzigsten Theil seines früheren Umfanges zurückgegangen und überhaupt nicht mehr lohnend geworden war (Reverdin und Nölting, Progrès de l'ind. chim. Genf 1879).

Dem künstlichen Alizarin folgte alsbald das künstliche Purpurin und weiterhin eine grosse Reihe der durch ihre Schönheit und Echtheit hervorragenden Anthracenfarbstoffe, der bis in die neueste Zeit hinein sich immer wieder neue Glieder angeschlossen haben. Unter diesen sei nur das Alizarinblau hier noch besonders erwähnt, von M. Prudhomme (Bull. Mulh. 1877) aus dem Alizarinorange (Mononitroalizarin) mit Glycerin und Schwefelsäure erhalten und von C. Gräbe (B. 12. 1416) als ein Abkömmling des Anthrachinolins erkannt, dessen empirisch gefundene Bildungsweise später zur Synthese des Chinolins durch Skraup führte.

Ein weiteres Gebiet, auf dessen Boden mannigfache Farbstoffkombinationen erwachsen sind, wurde im Jahre 1871 durch Baeyer's Arbeiten über die Gruppe der Phtaleïne (B. 4. 457. 555. 658) erschlossen, von denen das Fluoresceïn und seine Analogen, besonders aber seine Halogenderivate, die Eosine (Bad. Anilin- und Sodafabrik [H. Caro] 1874, untersucht v. Hofmann, B. 8. 62) und späterhin die Rhodamine (Bad. Anilin- und Sodafabrik [Ceresole] 1887. D. R. P. 44002) Bedeutung errangen.

Zunächst aber führte die weitere Durchforschung dieses Gebietes zu der so lange gesuchten theoretischen Erkenntniss des Fuchsins und der von ihm abgeleiteten Farbstoffgruppen. Aeltere Arbeiten von Caro und Wanklyn (Proc. R. Soc. 15. 210; Caro, Phil. Mag. 32. 126) hatten erwiesen, dass sowohl Rosolsäure, als auch Rosanilin von dem gleichen Grundkohlenwasserstoff herzuleiten seien, mit dessen Auffindung sich zahlreiche Untersuchungen vergebens beschäftigten, bis dieselbe durch E. und O. Fischer erreicht wurde. Dieselben gelangten zunächst vom Handelsfuchsin durch die Diazoverbindung zu einem Körper $C_{20}H_{18}$ (B. 9. 891; A. 194. 242), dessen Deutung ihnen jedoch erst gelang, nachdem durch Dale und Schorlemmer (B. 10. 1016) das aus dem Phenol hergestellte Aurin durch Erhitzen mit Ammoniak in Rosanilin übergeführt war und sie nun sowohl von diesem synthetischen Rosanilin, als auch von einem reinen „p-Rosanilin", aus Anilin und p-Toluidin, zu einem Kohlenwasserstoff mit nur 19 Kohlenstoffatomen, dem Triphenylmethan, gelangten (B. 11. 195. 473; 12. 796. 2344). Von diesem Körper, resp. seinem Oxydationsprodukte, dem Triphenylkarbinol, liessen sich nun alsbald die sämmtlichen Glieder der Rosolsäure- wie der Fuchsingruppe und die verschiedenen durch Substitution daraus entstehenden Farbstoffe, zunächst in ihren Leukoformen, dann in der Form der färbenden Salze herleiten und meistens auch darstellen, so dass nun nicht nur der innere Zusammenhang aller einzelnen bis dahin bekannten Glieder klar, sondern auch der Ausgangspunkt für die Synthese von neuen gegeben war. Eine wesentliche Unterstützung fanden diese Arbeiten weiter in der Auffindung einerseits des Bittermandelölgrüns von O. Fischer (B. 10. 952. 1623) im Jahre 1877 und des identischen Malachitgrüns, zu dem O. Döbner (A.-G. f. Anilinfabr. D. R. P. 4322. B. 11. 950) gleichzeitig auf anderem Wege gelangte, andererseits in der einige Jahre später durch A. Kern (Bad. Anilin- und Sodafabrik, D. R. P. 27032) erfolgten technischen Aus-

nutzung der Michler'schen Synthese von Tetramethyldiamidobenzophenon mit Phosgen (B. 9. 400. 716. 1899; vergl. Gräbe, B. 20. 3260), während sich in neuester Zeit als Frucht dieser Erkenntniss die Synthese des Fuchsins unter Benutzung von Formaldehyd (Höchster Farbwerke **1889.** D. R. P. 53 937) als Quelle für das, die Phenylgruppen verknüpfende Kohlenstoffatom angeschlossen hat.

Ein ernster Konkurrent auf dem Gebiete der Baumwollfärberei erwuchs dem Indigo, sowie besonders dem Berlinerblau im Methylenblau, das 1876 von Caro (Bad. Anilin- und Sodafabrik D. R. P. 1886; engl. Pat. 3751 von **1877**) — in Analogie zu der Reaktion, die kurz zuvor zu Lauth's Violett (C. r. **82.** 1441; B. **9.** 1035) geführt hatte — durch Oxydation des p-Amidodimethylanilins in Gegenwart von Schwefelwasserstoff erhalten wurde und dessen Konstitution dann hauptsächlich Bernthsen's Arbeiten (B. **16.** 1025. 2896; **17.** 611; A. **230.** 73. **1**; **251.** 1) klarstellten. Es bildet zugleich den ersten praktisch wichtigen Vertreter der schwefelhaltigen Farbstoffe, die durch die Anwesenheit eines beiderseits an Kohlenstoff gebundenen Schwefelatoms charakterisirt werden.

Nun erfuhr auch die Familie der Azofarbstoffe eine rasche Vermehrung. Nachdem, wie erwähnt, schon 1863 das Anilingelb und das Phenylenbraun aufgetreten waren, wandte man dieser, auf den grundlegenden Arbeiten von P. Griess (vergl. Nekrologe auf P. Griess von E. Fischer, B. **24.** Ref. 1058 und von H. Caro, ebenda I P. Griess' Brief an Watson Smith über die Entdeckung der Diazoverbindungen, Soc. ch. J. **6.** 626) sich aufbauenden Gruppe erst 1876 wieder neue Aufmerksamkeit zu. In diesem Jahre erschien das Chrysoidin (Witt, B. **10.** 350. 654. 1509; Hofmann, B. **10.** 213. 1378), das kurz nacheinander von Caro und von O. N. Witt bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf m-Phenylendiamin erhalten worden war. Für die praktische Verwendung in der Färberei eigneten sich mehr die im nächsten Jahre aus den Händen Roussin's (vergl. Poirrier's Ber. f. d. Weltausstellung in Paris 1878) und der Fabrik von Poirrier hervorgehenden Oranges aus diazotirter Sulfanilsäure in Verbindung mit Naphtolen oder tertiären Aminbasen, deren Erfolg zur Aufsuchung anderer geeigneter Komponenten anspornte. Indem sich so der Blick der Farbenchemiker besonders auf die Oxy- und Amidoderivate des Naphtalins und ihre Sulfosäuren richtete, entstanden die Ponceaux', die Bordeaux', die Scharlachs, die mehr und mehr die Anwendung der Cochenille, Orseille und der ähnlichen Pflanzenfarbstoffe aus der Wollfärberei zurückdrängten, und an die rothen und gelben Azofarbstoffe schlossen sich braune, violette, schwarze und grüne, die die Hülfsmittel des Färbers in der werthvollsten Weise bereicherten. An Stelle nur einer Azogruppe fügte man bald deren zwei, auch drei und vier in das Molekul der Verbindungen und gelangte so vielfach zu Stoffen mit ganz neuen Eigenschaften, wie den vom Benzidin und seinen Analogen ausgehenden, die Baumwolle substantiv anfärbenden Disazofarbstoffen, deren Prototyp das 1884 von Böttiger (D. R. P. 28 753) aufgefundene Congoroth bildet, oder den, mit verschiedenen Beizen zwischen Roth, tiefem Violett und vollkommenem Schwarz wechselnde Färbungen erzeugenden Chromotropfarben der Höchster Farbwerke.

Das Jahr 1880 brachte die lang erstrebte künstliche Darstellung des Indigoblaus als Frucht einer vieljährigen planmässigen Untersuchungsreihe A. v. Baeyer's. Die erste von ihm darüber 1866 veröffentlichte Arbeit (Baeyer und Knop, Untersuchungen über die Gruppe des Indigblaus. A. **140.** 1) ging vom Isatin, dem Oxydationsprodukte des Indigos aus und führte, analytisch vorschreitend, von diesem zum Dioxindol, zum Oxindol, von dem bald danach (A. **140.** 295) der Weg zum Indol gefunden wurde. Die Synthese des Indols gelang 1869 Baeyer und Emmerling (B. **2.** 679) durch Schmelzen von o-Nitrozimmtsäure mit Kali, später Baeyer und Caro (B. **10.** 692. 1262) durch Kondensation von Aethylanilin, während die Bildung kleiner Mengen von Indigoblau bei der Reduktion von Isatin (Baeyer und Emmerling, B. **3.** 514) im Jahre 1870 zur ersten Beobachtung kam; das gleiche Ergebniss erreichten kurz darauf Emmerling und Engler (B. **3.** 885), die im o-Nitroacetophenon ein dem Indigo ferner stehendes Ausgangsmaterial verwandten. Dann 1878 das Thema von neuem aufnehmend gelangte Baeyer in einer Reihe — 3 Jahre lang — fortlaufender Arbeiten (B. **11.** 582. 1228. 1296; **12.** 456. 1309; **13.** 2254) von der o-Amidophenylessigsäure über das Oxindol, Nitrosooxindol, Isatin und Isatinchlorid in fortlaufender Kette zum Indigoblau, für dessen Synthese er auch noch 1880 das erste technisch-mögliche Verfahren (D. R. P. 11 857) angab, das o-Nitrozimmtsäure und die daraus erhaltene o-Nitrophenylpropiolsäure als Material verwendet. Seit dieser Zeit hat die einmal gewonnene Erkenntniss von der chemischen Struktur des Indigoblaus zur Auffindung

immer neuer Methoden (vergl. unten) geführt, die die Anwendung billiger und leichter zugänglicher Materialien gestatten. Doch hat dieser Triumph der wissenschaftlichen Chemie nicht auch die entsprechenden technischen Folgen nach sich gezogen, insofern der natürliche Farbstoff auf dem Gebiete der Indigofärberei noch in unbestrittener Herrschaft verblieben und die Verwendung künstlicher Präparate bisher nur in beschränktem Umfange eingetreten ist.

Auch für die grosse Zahl der Chinonimidfarbstoffe fand die Chemie nun das geistige Band, mit dem die zum Theil schon lange bekannten einzelnen Glieder der hierher gehörigen Gruppen sich unter einander verknüpft erwiesen, und führte in eingehender Durchforschung der Nachbargebiete zu neuen werthvollen Erzeugnissen. Das schon 1868 als Oxydationsprodukt seines Mauveïns von Perkin (Proc. R. Soc. 35. 374; Soc. 35. 731) gefundene und 3 Jahre später von Knosp im grossen Maassstabe fabrizirte Safranin and das Mauveïn selbst harrten noch der theoretischen Erkenntniss, ebenso wie das 1868 zuerst aufgetretene Magdalaroth Schiendl's (engl. Pat. [Clavel] 225. 2296 von 1868; vergl. Hofmann, B. 2. 374); die Konstitution des von Caro und Dale (Roberts, Dale u. Co., engl. Pat. 3307 von 1863), dann von Martius und Griess (Z. 1866. 136) gefundenen Indulins und des später von Hofmann und Geyger (B. 5. 472) so genannten Azodiphenylblaus war dunkel; wichtige Farbstoffgruppen verdankten dem 1874 von Baeyer und Caro (B. 7. 809. 963) entdeckten Nitrosodimethylanilin und seiner Einwirkung auf Amine und Phenole ihre Entstehung. Die Beantwortung aller dieser Fragen, die Zurückführung dieser Farbstoffe auf die hypothetischen Monimide und Diimide von p- und o-Chinonen, die Einreihung in die einzelnen Gruppen der Indamine und Indophenole, der Azine, Azoniumbasen und Induline sind die Ergebnisse theoretisch-experimenteller Arbeiten aus den Jahren 1883 bis 1893, an denen in besonderem Maasse Bernthsen, O. Fischer und Hepp, Hinsberg, Kehrmann und Messinger, Nietzki sowie Witt u. A. sich betheiligt haben.

Eine Anzahl ganz neu gearteter Farbstoffe wurde endlich durch die 1887 von Green (Soc. ch. J. 179) gemachte Entdeckung des Primulins der Verwendung zugeführt, welches seine Farbstoffnatur einer neuen schwefelhaltigen Atomgruppirung verdankt, ohne Beize zur Färbung von Pflanzenfasern befähigt ist und nach der Diazotirung auf der Faser selbst die Rolle einer Beize für die, erst im Färbebade sich erzeugenden sogen. Ingrainfarben zu übernehmen vermag und durch die Empfindlichkeit seiner Diazoverbindung gegen die Einflüsse des Lichtes besondere Färbeeffekte zu erreichen gestattet.

Theoretisches (vergl. Gräbe und Liebermann, B. 1. 106; Nietzki, Gwbfl. 1879. 231; Witt, B. 9. 522; 21. 325; Nölting, Ch.-Z. 1889. 65. 211. 249). Als organische Farbstoffe bezeichnet man allgemein solche gefärbte Kohlenstoffverbindungen, denen die Fähigkeit innewohnt, von den in der Textilindustrie gebräuchlichen Faserstoffen thierischer und pflanzlicher Herkunft, mit oder ohne Mitwirkung von Beizen, aufgenommen zu werden und ihnen eine dauernde Färbung zu ertheilen. Ueber die, diese Fähigkeit bedingenden chemischen Eigenschaften wissen wir bisher etwa folgendes: Die Farbstoffe sind Derivate kohlenwasserstoffhaltiger Radikale, in denen mindestens eine ringförmige Atomgruppirung (Benzol, Chinolin, Naphtalin, Anthracen etc.) vorhanden ist. Sie enthalten neben Kohlenstoff und Wasserstoff noch Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel oder mehrere dieser Elemente zusammen. Die Atome befinden sich unter einander (abgesehen von der Ringschliessung des Radikals) in einer engeren Bindung, als für den Zusammenhang des Moleküls nothwendig ist, und gehen — mit Ausnahme der Nitrofarbstoffe — bei der Aufhebung dieser engeren Bindung durch Wasserstoffzufuhr in ungefärbte (Leuko-) Verbindungen über, die sich durch geeignete Oxydationsmittel wieder in die Farbstoffe zurückverwandeln lassen. Die durch diese engere Bindung zusammengeschlossenen Atomgruppen, welche die einzelnen Klassen von Farbstoffen charakterisiren, nennt man nach Witt's Vorgange Chromo-

phore, die einen oder mehrere Chromophore enthaltenden Verbindungen Chromogene. Zu Farbstoffen werden die Chromogene durch den Eintritt salzbildender Atomgruppen, welche Funktion besonders durch die Hydroxyl- und Amido-Gruppe (auxochrome Gruppen), auch durch die Karboxyl- und Sulfo-Gruppe ausgeübt werden kann; dadurch entstehen entweder sauere oder basische Farbstoffe.

Die Nuance der, einem Farbstoffe zukommenden Farbe ist abhängig einerseits von der Natur und Anzahl der chromophoren und salzbildenden Gruppen, die er enthält, andererseits von der Konstitution und Molekulargrösse der gesammten Verbindung. Im Allgemeinen schreitet sie mit einer Zunahme der Zahl dieser Gruppen oder der Molekulargrösse in der Richtung von Gelb über Orange, Roth, Violett, Blau, Grün etc. bis zum Schwarz hin vor. Im Einzelnen hat Schütze (Z. physik. Ch. 9. 109) den Einfluss des Eintritts substituirender Atome und Atomgruppen auf die Farbe an der Aenderung der Absorptionsspektren geprüft. Derselbe findet:

1. Einer Verrückung der Absorption von Violett nach Roth entspricht im Allgemeinen die Farbenänderung: Grüngelb, Gelb, Orange, Roth, Rothviolett, Blauviolett, Blau, Blaugrün etc. (Vertiefung des Farbentones), einer Verrückung von Roth nach Violett die umgekehrte (Erhöhung).

2. Die Atome und Atomgruppen bewirken bei ihrem Eintritt in das Molekül eine für die Verbindungen desselben Chromophors und dasselbe Lösungsmittel charakteristische Vertiefung (bathochrome Gruppen) oder Erhöhung des Farbentones (hypsochrome).

3. Die Kohlenwasserstoffradikale wirken stets bathochrom; in homologen Reihen nimmt daher die Nuance mit dem Molekulargewicht an Tiefe zu.

4. Ebenso wächst die farbenändernde Wirkung der Elemente derselben Mendelejeff'schen Gruppe mit zunehmendem Atomgewicht.

5. Wasserstoffaddition ist stets mit einer Erhöhung der Farbe verbunden.

6. Die Erhöhung bezw. Vertiefung des Farbentones (die Verrückung der Absorption nach Violett bezw. Roth) durch Substitution von hypso- bezw. bathochromen Gruppen oder durch Anlagerung bezw. Abspaltung von Wasserstoff ist um so bedeutender, je näher die chemische Umsetzung dem Chromophor stattfindet. Die durch die Strukturformeln gegebenen Entfernungen der Atome von einander entsprechen im Allgemeinen ihren wirklichen Abständen; bisweilen scheinen jedoch in den Biderivaten des Benzols die Substituenten in p-Stellung einander näher zu sein als in m-Stellung.

7. Diese Regeln gelten nur für monochromophore Verbindungen und für solche dichromophore, deren beide Farbgruppen gleich sind und auch von den Nachbaratomen in gleicher Weise beeinflusst werden. Die Farbe einer unsymmetrischen Disazoverbindung vom Schema: Y — A — X — A — Z ist annähernd gleich derjenigen einer Mischung der beiden zugehörigen symmetrischen: Y — A — X — A — Y und Z — A — X — A — Z.

Nach ihrem Verhalten beim Färben bezeichnet man als substantive Farbstoffe diejenigen, die sich direkt auffärben lassen, als

adjektive solche, welche zur Verbindung mit der Faser der Vermittelung einer Beize bedürfen. In dieser Beziehung zeigt sich meist ein Unterschied im Verhalten vieler Farbstoffe gegenüber den pflanzlichen (Baumwolle etc.) und den thierischen (Wolle, Seide) Faserstoffen, insofern sie sich gegen letztere substantiv, gegen erstere adjektiv verhalten. Umfassende Regeln für alle Farbstoffklassen lassen sich hiefür noch nicht aufstellen; ein grosser Theil der basischen Farbstoffe wird von thierischer Faser direkt aufgenommen, während die pflanzliche einer vorherigen Beizung (mit Tannin) bedarf. Sauere Farbstoffe dagegen, welche aus Metallsalzlösungen unlösliche Lacke fällen, fixiren sich in derselben Form auf der mit diesen Salzen vorgebeizten Faser. Für gewisse Klassen solcher Farbstoffe haben Liebermann und v. Kostanecki (A. 240. 245; v. Kostanecki, B. 20. 3146; 22. 1347; Liebermann, B. 26. 1574) die Bedingungen festgestellt, welche zum Zustandekommen dieser Fähigkeit erforderlich sind. Dabei ergab sich, dass solche Farbstoffe „auf Beizen ziehen", welche zwei Hydroxylgruppen oder eine Hydroxylgruppe und eine sauere Gruppe in o-Stellung zu einander enthalten, wie einerseits die Alizarinfarbstoffe, andererseits die Nitrosophenole wenn sie o-Chinonoxime sind, die o-Chinondioxime und die o-Oxyoxime; auch o-Oxychinoline und o-Oxychinone sind Beizenfarbstoffe.

In den Verkehr gelangen die Farbstoffe meist in wasserlöslicher Form, als Salze soweit sie solche bilden, und zwar die saueren als Alkali- (Natrium-) Salze, die basischen als Chlorhydrate, seltener als Sulfate, oft als Zink-Doppelchloride. In diese Form gelangen sie bei der fabrikmässigen Herstellung gewöhnlich durch Fällung der wässerigen Lösung durch Chlornatrium (oder Natriumsulfat), und es ist ersichtlich, dass davon dem fertigen Farbstoff stets eine gewisse Menge anorganischer Salze beigemischt bleiben wird. Aus diesem und anderen Gründen fällt die Färbkraft der einzelnen fertig werdenden Parthien ungleichmässig aus, was bei der Befolgung der, von bestimmten Gewichtsverhältnissen ausgehenden Färbevorschriften störend wirken müsste. Um also stets gleich stark färbende Fabrikate zu erzielen, werden die einzelnen Posten nach dem Trocknen durch Probefärbung auf bestimmte „Typen" eingestellt, indem man zu starke Posten durch den Zusatz indifferenter Substanzen abschwächt, zu schwache durch Vermischung mit farbkräftigeren auf die Höhe des Typs bringt. Als Zusatz bei dieser, „Coupiren" genannten Operation werden hauptsächlich Dextrin, Glaubersalz, Kochsalz und Soda verwandt, deren Vorhandensein im Farbstoff mithin nicht durchaus auf beabsichtigte Fälschung zurückzuführen ist.

Bei der Besprechung der wichtigeren unter den gebräuchlichen Farbstoffen ordnen wir dieselben nach dem Vorgange Nietzki's in Klassen, entsprechend den in ihnen enthaltenen Chromophoren.

1. Nitrofarbstoffe

enthalten als Chromophor die Nitrogruppe und zwar in der Regel mehrere Male; als salzbildende Gruppe fungirt daneben meist die Hydr-

oxyl-, aber auch die Imidogruppe. Die Gruppe enthält nur sauere Farbstoffe in gelben Nuancen.

Pikrinsäure (Trinitrophenol $OH : NO_2 : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4 : 6$).

Dieser älteste Theerfarbstoff wurde 1771 zuerst von Woulfe (aus Indigo) erhalten, dann von Laurent (A. **43**. 208) aus Phenol und von Schmidt und Glutz (B. 2. 52) aus Phenolsulfosäure durch Einwirkung von Salpetersäure dargestellt. Letzterer Weg, bei dem die zunächst in den Benzolkern eintretende Sulfogruppe durch eine Nitrogruppe verdrängt wird, ist heute der gebräuchliche.

Man mischt gleiche Theile Phenol und konz. Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,84 in Gefässen von Steingut, ausgebleiten Bütten oder gusseisernen, mit Rührern versehenen Apparaten, wie sie bei der Darstellung von Nitrobenzol Anwendung finden, und erwärmt durch Dampf das Gemenge auf 100°. Arbeitet man in Steingutgefässen, so wird in diese zunächst konz. Salpetersäure gebracht und letztere nach und nach mit der Phenolsulfosäure, welche man mit 2 Thln. Wasser verdünnt hat, versetzt. Bei der Anwendung von gusseisernen Apparaten, welche Rührer besitzen, lässt man die konz. Salpetersäure in die Phenolsulfosäure, ohne die letztere mit Wasser zu verdünnen, einfliessen. Das Reaktionsprodukt erstarrt nach dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse, welche filtrirt oder ausgeschleudert und dann einige Male mit kaltem Wasser gewaschen wird, um sie von der Schwefelsäure zu befreien. Es wird entweder durch Umkrystallisiren aus Wasser, dem $^1/_{1000}$ Schwefelsäure zugesetzt ist, oder besser durch Ueberführen mit Soda in Natriumsalz, Umkrystallisiren des letzteren und Zersetzen mit Salzsäure, Schwefelsäure oder Natriumbisulfat gereinigt.

Reine Pikrinsäure bildet blassgelbe Blätter von bitterem Geschmack, Schmelzpunkt 122,5°, die in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich, in Alkohol und Aether leicht löslich ist.

Zur Prüfung auf Reinheit löst man Proben in Wasser, Alkohol und Benzol auf, wobei harzige Körper, Mineralsalze, Zucker und Oxalsäure zurückbleiben.

Martiusgelb (Naphtolgelb, Manchestergelb), das Natrium-, Ammonium- oder Calciumsalz des Binitro-α-Naphtols ($OH : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$) wurde ursprünglich aus α-Naphtylamin durch Diazotirung und darauf folgende Behandlung mit Salpetersäure dargestellt. Seit Darmstädter und Wichelhaus (B. 2. 113) nachgewiesen, dass es aus α-Naphtolsulfosäure durch Salpetersäure entsteht, löst man α-Naphtol in konz. Schwefelsäure und erwärmt diese Lösung mit Salpetersäure auf 100°, verdünnt und verwandelt in das Natriumsalz. Die krystallisirten Alkalisalze sind gelb bis gelbroth und mehr oder weniger leichtlöslich in Wasser.

Naphtolgelb S (Säuregelb S), das Alkalisalz der β-Sulfosäure des vorigen ($OH : NO_2 : NO_2 : SO_3H = 1 : 2 : 4 : 6$) (Lauterbach, B. **14**. 2028; Gräbe, B. **18**. 1126; Armstrong und Wynne, Soc. proc. **1890**. 16), entsteht bei der Einwirkung von Salpetersäure bei einer 50° nicht überschreitenden Temperatur auf α-Naphtoltrisulfosäure, welche durch Sulfuriren des α-Naphtols mit rauchender Schwefelsäure erhalten wird.

Aurantia (Kaisergelb), das Natrium- oder Ammoniumsalz des Hexanitrodiphenylamins (Gnehm, B. **7**. 1399; **9**. 1245) erhält man

durch Behandeln in konz. Schwefelsäure gelösten Diphenylamins mit rauchender Salpetersäure und Ausfällen mit Wasser.

2. Triphenylmethanfarbstoffe.

Unter diesem Sammelnamen behandeln wir mehrere Gruppen von Farbstoffen, deren gemeinsame Eigenschaft ihre Abstammung von dem Grundkohlenwasserstoff Triphenylmethan oder seinen Homologen ist, während sie durch verschiedene chromophore Atomgruppen charakterisirt werden. Es sind dies: die Gruppe der Amidotriphenylmethanderivate, umfassend die Diamidotriphenylmethanfarbstoffe sowie die Rosanilinfarbstoffe, die Gruppe der Oxytriphenylmethanderivate oder der Rosolsäurefarbstoffe und die Gruppe der Phtaleïne.

A. Amidotriphenylmethanfarbstoffe. Die hieher gehörenden Farbstoffe enthalten die chromophore Gruppe $=C-R-N\equiv$, oder $=C=R=N\equiv$, worin R einen der vorhandenen drei Phenyl- (Tolyl-, Xylyl- etc.) Reste bezeichnet; in demselben nehmen das Kohlenstoff- und Stickstoffatom p-Stellung zu einander ein. Hiezu treten als salzbildende Gruppen eine resp. zwei Amidogruppen in den anderen beiden Phenyl- etc. Resten. Das Diamidotriphenylmethan $C_6H_5.CH:(C_6H_4.NH_2)_2$ und das Triamidotriphenylmethan $CH:(C_6H_4NH_2)_3$, sowie ihre Alkylsubstitutionsprodukte $C_6H_5.CH:(C_6H_4.NR_2)_2$ resp. $CH:(C_6H_4.NR_2)_3$ bilden die zu Grunde liegenden Leukoverbindungen, dieselben gehen durch Oxydation in die Karbinole $C_6H_5.COH:(C_6H_4.NR_2)_2$ und $COH:(C_6H_4.NR_2)_3$ über, welche bei Gegenwart von Säuren unter Abspaltung von Wasser die Farbstoffe bilden nach den Gleichungen:

$$C_6H_5.COH:(C_6H_4.NR_2)_2 + HCl = H_2O + C_6H_5.C \begin{cases} C_6H_4.NR_2 \\ C_6H_4.NR_2Cl \end{cases}$$

$$\text{resp. } C_6H_5.C \begin{cases} C_6H_4.NR_2 \\ C_6H_4:NR_2.RCl \end{cases}$$

und

$$COH:(C_6H_4.NR_2)_3 + HCl = H_2O + C \begin{cases} (C_6H_4.NR_2)_2 \\ C_6H_4.NR_2Cl \end{cases}$$

$$\text{resp. } C \begin{cases} (C_6H_4.NR_2)_2 \\ C_6H_4:NR_2.RCl. \end{cases}$$

a) Diamidotriphenylmethanfarbstoffe. Dahin gehören:

Malachitgrün (O. Fischer, B. **10.** 1624; **11.** 950; **14.** 2520; A. **206.** 129; E. und O. Fischer, B. **12.** 796, 2344; O. Döbner, B. **11.** 1236; **13.** 2222; A. **217.** 250; A.-G. f. Anilinfabr. D. R. P. 4322). Bittermandelölgrün, Viktoriagrün, Solidgrün, Neugrün, Echtgrün, Benzalgrün, Benzoylgrün, Krystallgrün, ein Salz des Tetramethyldiamidotriphenylkarbinols, im Handel das Oxalat $2[C_6H_5.C:(C_6H_4.N(CH_3)_2)_2]C_2O_4 + 2C_2O_4H_2$ oder das Chlorzinkdoppelsalz der Formel $3[C_6H_5.C:(C_6H_4.N(CH_3)_2)_2Cl] + 2ZnCl_2 + H_2O$, jenes metallisch grün glänzende Blättchen, dieses messinggelbe prismatische Krystalle. Dieses Grün entsteht sowohl durch Oxydation des aus Benz-

aldehyd. Dimethylanilin und Zinkchlorid zu erhaltenden Tetramethyldiamidotriphenylmethans (Fischer), als auch aus der Einwirkung von Benzotrichlorid und Zinkchlorid auf Dimethylanilin (Döbner). Der erstere Weg dient zur fabrikmässigen Herstellung. Dabei werden nach Mühlhäuser in einem mit Rührwerk ausgestatteten Doppelkessel 100 kg Dimethylanilin mit 40 kg Bittermandelöl gemischt und dazu 40 kg wasserfreies, pulveriges Zinkchlorid unter Umrühren innerhalb 2 Stunden zugegeben, dann 3 Tage lang, den ersten auf 60, den zweiten auf 80, den dritten auf 100° erwärmt, die durch die Kondensation entstandenen ca. 125 kg Leukobase durch Dampfdestillation vom unverändert gebliebenen Dimethylanilin, sowie durch Abhebern von der Zinkchloridlösung getrennt, gewaschen und getrocknet. Zur Oxydation werden je 33 kg der Base mit ca. 200 l Wasser geschmolzen, in 25 kg Salzsäure von 21° Bé. gelöst und mit 31 l Essigsäure von 40% Gehalt vermischt und nun sehr rasch eine, aus 22,5 kg Bleiglätte, 42 kg Essigsäure von 40% und 27 kg Chlorkalk erhaltene, Bleisuperoxyd enthaltende Paste eingerührt. Aus der sofort tiefgrün gefärbten Lösung wird das Blei mit 24 kg Natriumsulfat in 100 l Wasser gefällt und nach 12 Stunden abfiltrirt. In das Filtrat werden 20 kg Zinkchlorid und 175 kg Kochsalz eingestreut, wodurch das schwer lösliche Zinkdoppelchlorid der Farbbase ausfällt, welches nach 12stündigem Stehen abfiltrirt wird. Um den Farbstoff von mitgefallenem Harz und Salzrückstand zu befreien, trägt man die gesammte Fällung in ca. 2400 l heissen Wassers unter Umrühren ein, kocht ungefähr 10 Minuten lang, fällt etwas mitgelöstes Harz durch Zusatz von 500 l kalten Wassers, lässt absitzen, filtrirt und fällt nach dem Erkalten auf 40° mit 100 kg Ammoniak die zinkfreie Base und filtrirt nach völligem Erkalten aufs Neue. Um die so erhaltene reine Grünbase in das Handelsprodukt überzuführen, wird sie entweder in das Oxalat oder das Zinkdoppelchlorid umgewandelt und aus Wasser krystallisirt.

Als Homologe und Derivate des Malachitgrüns sind zu bezeichnen: das Brillantgrün (Neuviktoriagrün, Aethylgrün, Solidgrün), welches die entsprechende Tetraäthylverbindung ist; Viktoriagrün 3 B (Neusolidgrün 3 B), das im stickstofffreien Phenylrest dichlorsubstituirte Malachitgrün; Säuregrün (Lichtgrün S), dreifach sulfurirtes s-Dimethyl- (resp. Diäthyl-)dibenzyltriphenylkarbinol; Patentblau, Sulfosäuren von Tetraalkyldiamidotriphenylkarbinolen mit mannigfaltig verschiedenen Radikalen in den Amidogruppen, welche an der m-Stelle des Benzaldehydphenylrestes durch OH, NH_2, NR_2 oder Cl substituirt sind.

Als in diese Gruppe gehörig sei hier auch das Chinolinroth erwähnt, das von Jacobsen 1882 (D. R. P. 19306. 23967. 40420) aufgefunden und von Hofmann (B. 20. 4) näher untersucht wurde. Dasselbe entsteht durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf ein Gemisch von i-Chinolin und Chinaldin nach der Gleichung:

$$C_6H_5 . CCl_3 + C_9H_7N + C_{10}H_9N = C_6H_5\underset{\displaystyle Cl}{C} < {C_9H_6N \atop C_{10}H_8N} + 2\,HCl$$

und enthält die tertiären Chinolinreste an Stelle der Dialkylanilinreste.

b) Triamidotriphenylmethanfarbstoffe. Die hauptsächlichsten Bildungsweisen der hierhin gehörigen Farbstoffe, deren einfachster Typus das Triamidotriphenylkarbinol oder p-Rosanilin ist, sind:

1. Oxydation eines Gemisches von (primären, sekundären oder tertiären) aromatischen Basen, von denen wenigstens die eine eine Methylgruppe in p-Stellung zum Stickstoffatom enthält. So entsteht p-Rosanilin aus Anilin und p-Toluidin:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_3^{(1)}\\NH_2^{(4)}\end{matrix} + 2\,C_6H_5 . NH_2 + 3\,O = HO.\overset{(1)}{C} : (C_6H_4 . \overset{(4)}{NH_2})_3 + 2\,H_2O$$

und Rosanilin aus Anilin, p-Toluidin und o-Toluidin:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_3^{(1)}\\NH_2^{(4)}\end{matrix} + C_6H_4<\begin{matrix}CH_3^{(1)}\\NH_2^{(2)}\end{matrix} + C_6H_5NH_2 + 3\,O$$

$$= HO\overset{(1)}{C}\begin{cases}C_6H_3 \begin{matrix}-CH_3^{(3)}\\-NH_2^{(4)}\end{matrix}\\ C_6H_4 - NH_2^{(4)}\\ C_6H_4 - NH_2^{(4)}\end{cases} + 2\,H_2O;$$

Als Oxydationsmittel dienen heute nur Arsensäure oder Nitrobenzol.

2. Oxydation einer Base mit methylsubstituirter Amidogruppe: Bildung von Methylviolett aus Dimethylanilin, wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$3\,C_6H_5 . N(CH_3)_2 + 3\,O = HO . C\begin{cases}C_6H_4 . NH . CH_3\\(C_6H_4 . N[CH_3]_2)_2\end{cases} + 2\,H_2O;$$

die Oxydation wird durch Kupferchlorid ausgeführt.

3. Kondensation von (sekundären oder tertiären) Basen mit p-Amidobenzaldehyd resp. dessen Alkylderivaten und Oxydation der entstehenden Leukoverbindung nach Art der Malachitgrünsynthese.

4. Kondensation der Basen mit Kohlenstofftetrachlorid (unter Zusatz von Aluminiumchlorid), Kohlenstoffoxychlorid, Kohlenstoffsulfochlorid, Chlorpikrin, Perchlormethylmerkaptan, Formaldehyd, Ameisensäureestern und anderen Substanzen, die leicht in Verbindungen mit einem Atom Kohlenstoff zu zerfallen vermögen.

5. Kondensation von Diamidodiphenylmethanen mit Anilin und seinen im Amidrest substituirten Derivaten, in Gegenwart eines oxydirenden Mittels wie Kaliumbichromat, Bleisuperoxyd, Braunstein nach dem Schema:

$$R_2N . C_6H_4 . CH_2 . C_6H_4 . NR_2 + C_6H_5 . NR_2 + O_2$$
$$= HO . C : (C_6H_4 . NR_2)_3 + H_2O.$$

6. Kondensation von Diamidobenzhydrolbasen mit Anilinbasen und nachfolgende Oxydation:

$$CHOH : (C_6H_4 . NR_2)_2 + C_6H_5 . NR_2 = CH : (C_6H_4 . NR_2)_3 + H_2O$$
$$CH : (C_6H_4 . NR_2)_3 + O = HO . C : (C_6H_4 . NR_2)_3.$$

7. Kondensation von Diamidobenzophenonen mit Anilinbasen:

$$CO : (C_6H_4 . NR_2)_2 + C_6H_5 . NR_2 = HO.C : (C_6H_4 . NR_2)_3.$$

8. Umsetzung von Leukauramin durch Erwärmen mit Dimethylanilin zu Hexamethyltriamidotriphenylmethan, dem Leuko-p-Rosanilin, und darauf folgende Oxydation dieser Base:

$$NH_2 . CH : (C_6H_4N(CH_3)_2)_2 + C_6H_5 . N(CH_3)_2$$
$$= CH : (C_6H_4 . N(CH_3)_2)_2 + NH_3.$$

Dabei vertritt R sowohl Wasserstoffatome als auch Kohlenwasserstoffreste, insbesondere Methyl-, Aethyl-, Phenyl-, Benzylreste; an Stelle der angegebenen Phenylreste können auch Tolyl-, Xylyl-, aber auch Pyridyl-, Chinoyl- und Chinaldylreste treten.

Ueber die Grenzen der Rosanilinbildung aus den verschiedenen Anilinhomologen stellte Nölting (B. **22**. 2573; **24**. 553. 3126. 3136. 3139; Bull. Mulh. **1889**. 436; **1891**. 258; **1892**. 28. Recherches sur les colorants dérivés du triphénylmethane. Paris 1892. Mon. sc. **1892**. 321. 564) eingehende Untersuchungen an.

Zu dieser Farbstoffgruppe gehören: Fuchsin (Hofmann, J. **1858**. 353; **1862**. 347; J. pr. **87**. 226; Medlock, J. **1860**. 722; Nicholson, ebenda 721; E. und O. Fischer, B. 9. 891; **11**. 195. 612. 1079; A. **194**. 274; O. Fischer, D. R. P. 16710. 16750. 16766; Schoop, D. 258. 276; Mühlhäuser, D. **266**. 455. 305. 574; Coupier, W. J. **1869**. 568; Brüning, B. **6**. 25. 423. 1072), (Anilinroth, Magenta, Rubin), ist meistens ein Gemisch der Chlorhydrate (Acetate, Nitrate oder Sulfate) von Rosanilin (Tri-p-Amidodiphenyltolylkarbinol) und p-Rosanilin (Tri-p-Amidotriphenylkarbinol). Die technische Darstellung desselben erfolgt hauptsächlich durch Oxydation des „Rothöls" oder „Anilins für Roth", nur noch in geringerem Umfange vermittelst des alten Arsensäureverfahrens, meist im Nitrobenzolprozesse; daneben führt neuerdings das Formaldehydverfahren zu den durch besondere Reinheit ausgezeichneten Neufuchsinmarken.

Für den Arsensäureprozess geht man nach Schultz von einem 33,3% Anilin, 28% p-Toluidin und 42,7% o-Toluidin enthaltenden Rothöle aus, welches durch Mischen von 1 Thl. Anilin mit 2 Thln. gewöhnlichem Toluidin (mit 36% p-Toluidin neben 64% o-Toluidin) hergestellt wird, ein spez. Gew. 1,008 bei 15° besitzt und bei 190 bis 198° siedet. Der Ueberschuss von o-Toluidin darin ist zur Erzielung einer günstigen Ausbeute erforderlich. Die zur Oxydation nöthige Arsensäure enthält 60 bis 75% As_2O_5 und bildet einen Syrup vom spez. Gew. 1,85 bis 2,3. Sie muss frei von Salpetersäure sein und darf nur bis zu 1% arsenige Säure enthalten; auch darf sie beim Uebersättigen mit Ammoniak keinen beträchtlichen Niederschlag von Kalk geben.

1000 kg Rothöl und 1500 bis 1700 kg Arsensäure werden in einen geschlossenen, gusseisernen Schmelzkessel *A* gebracht, wie ihn Fig. 342 nach Schultz zeigt, und unter fortwährendem Umrühren (mit Rührwerk *d*) 8 bis 10 Stunden bis auf 190° erhitzt. Im Anfange kann man ziemlich stark heizen, bis die ganze Masse warm ist; sobald aber die Temperatur des Inhalts gegen 180° kommt, muss die Stärke des Feuers sehr gut regulirt werden, damit nicht zu viel unverändertes Anilinöl abdestillirt und die Schmelze nicht anbrennt. Die bei *c* entweichenden Dämpfe von Wasser, Anilin, o-Toluidin und wenig p-Toluidin werden durch eine Kühlschlange kondensirt. Aus der Menge der abdestillirten

Basen kann der Verlauf der Schmelze schon annähernd beurtheilt werden; ausserdem wird dieselbe durch Entnahme von Proben kontrolirt. Sobald etwa die Hälfte des Rothöls abdestillirt ist und eine herausgenommene Probe rasch zu einer harten, spröden, bronzefarbigen Masse erstarrt, wird das Feuer entfernt und der Prozess unter fortwährendem Rühren zu Ende geführt. Man lüftet sodann die an der Ausflussöffnung *e* des Kessels befestigte Platte und lässt die Schmelze in eiserne oder angefeuchtete hölzerne Gefässe ausströmen, wo sie zu einer grünglänzenden spröden Masse erstarrt. Die letzten Reste der Schmelze werden mit

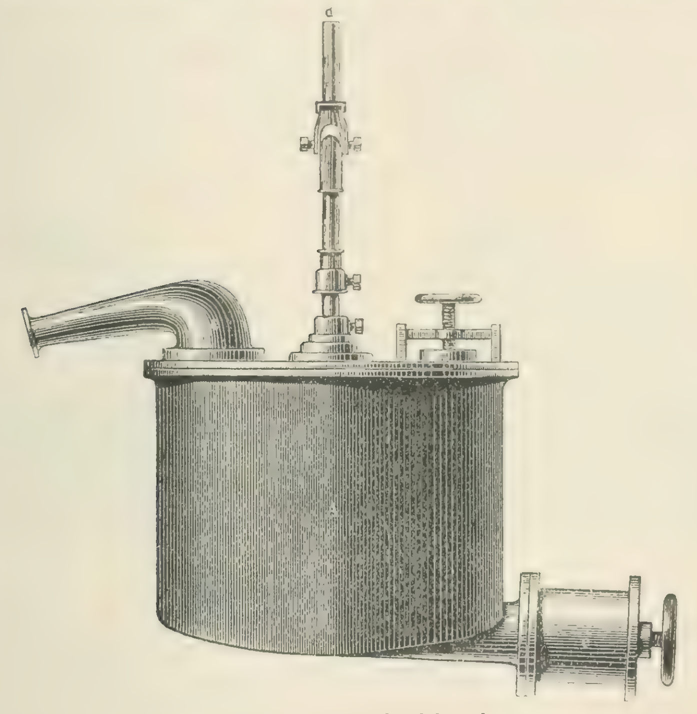


Fig. 342. Fuchsinschmelzkessel.

langen Krücken herausgezogen. Die entleerten Kessel können sofort wieder neu beschickt werden.

Aus dem Destillat wird das Oel mit Kochsalz vollständig abgeschieden und, da es noch p-Toluidin enthält, mit frischem Rothöl versetzt und nochmals zur Rothschmelze verwendet. Die dann erhaltenen „échappés", welche wesentlich aus o-Toluidin und Anilin bestehen, werden nicht mehr mit Arsensäure verschmolzen, sondern dienen zur Herstellung von Safranin und Azofarbstoffen.

Die Rohschmelze, die aus arsenigsaurem und arsensaurem Rosanilin besteht, ausserdem aber noch andere Farbstoffe und Harze enthält, wird zur Gewinnung von reinem Fuchsin (salzsaurem Rosanilin) zunächst mit Wasser ausgelaugt. Die dafür gebräuchliche Apparatenanordnung zeigt Fig. 343 nach Schultz. Die Auslaugung wird in liegenden, geschlossenen, eisernen Cylindern *A* (Extraktoren) mit Rührwerk *b* unter Druck vor-

genommen. Die Cylinder von 2,8 m Länge, 1,95 m Höhe und 0,80 m Breite des Domes sind entweder in einem Ofen eingemauert oder mit einem eisernen Mantel umgeben, um sie auch von aussen durch Dampf erhitzen zu können. Die Rohschmelze wird in die zur Hälfte mit Wasser oder Mutterlaugen von früheren Operationen gefüllten Kessel gebracht und die Rührer in Bewegung gesetzt. Nachdem die ganze Schmelze eingetragen, wird der Kessel bis zu drei Viertel mit Wasser gefüllt und dieses durch Dampf von 4 bis 5 Atmosphären auf 120 bis 140° erhitzt. Ist ein Theil des Farbstoffes in Lösung gegangen, so wird das Umrühren unterbrochen, damit die ungelösten harzigen Bestandtheile sich zu Boden setzen, und, sobald letzteres geschehen, die Flüssigkeit filtrirt. Das Filtriren geschieht entweder durch Filterpressen oder besser durch eine Filtrirvorrichtung (Dampffilter), die in hölzernen oder eisernen Kästen *c* besteht, welche sich über den Kesseln befinden. Diese Kästen enthalten in horizontaler Lage ausgespannte Filtertücher oder Filzplatten,

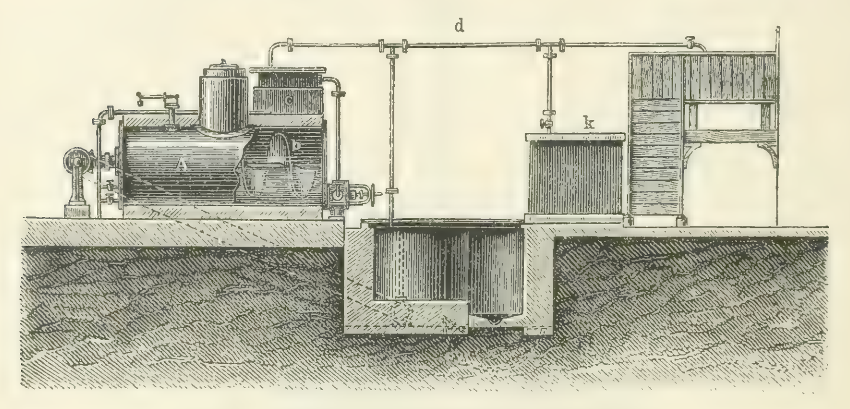


Fig. 313. Anlage für die Extraktion der Fuchsinschmelze.

durch welche die Flüssigkeit von unten gedrückt wird. Der bei der Filtration verbleibende Rückstand (Fuchsinrückstand) kann auf Arsensäure verarbeitet werden. Das Filtrat lässt man durch Röhren *d* nach offenen Gefässen *k* laufen und daselbst auf 60 bis 70° abkühlen, wobei sich etwas violetter Farbstoff abscheidet, und bringt es nach dem Absitzen in grosse hölzerne oder eiserne Kufen, worin es mit Kochsalz zusammengebracht wird. Man wendet gewöhnlich so viel von diesem an, als das Gewicht der Schmelze betrug. Das Kochsalz hat den Zweck, das in Kochsalzlösung sehr schwer lösliche Fuchsin abzuscheiden, nachdem vorher das arsenigsaure und arsensaure Rosanilin in das Chlorhydrat übergeführt sind. Nach einigen Tagen wird das erhaltene Rohfuchsin abfiltrirt, abgewaschen und durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Salzsäure gereinigt.

Die schönsten Krystalle scheiden sich am Deckel und an den Wänden der Krystallisationsgefässe oder an eingehängten Holz- oder Kupferstäben ab. Am Boden der Gefässe befindet sich eine geringere Sorte. Die erhaltenen Krystalle werden abfiltrirt, getrocknet und durch Siebe sortirt. Die grössten Krystalle kommen als Diamantfuchsin, Fuchsin 00, doppelt raffinirtes Fuchsin etc. in den Handel.

Die abfallenden Mutterlaugen enthalten noch gelbe (Phosphine), violette (Violanilin, Mauvanilin, phenylirte Rosaniline) und braune (Marron) Farbstoffe, die theilweise ganz anderen Farbstoffklassen angehören und nach folgender Tabelle (S. 610) geschieden werden; ausserdem ist nach Gräbe (B. 12. 2241) Leukanilin vorhanden.

Die als äusserst lästiges Nebenprodukt auftretenden arsenreichen Rückstände und Laugen und die mit deren Beseitigung verbundenen Schwierigkeiten bildeten mit den Beweggrund für viele Fabriken, diese Methode der Fuchsinfabrikation zu verlassen. Erst nachdem das Nitrobenzolverfahren Verbreitung erlangt hatte, zeigte A. Leonhardt (D. R. P. 3216) einen Weg, diese Abfälle in passender Weise zu Gute zu machen. Derselbe besteht darin, die festen Rückstände und eingedampften Arsenlaugen der Röstung und Sublimation zu unterwerfen und das sublimirende Arsen mit den Feuergasen über die Abdampfpfannen nach Giftfängen zu leiten, wo sich aus den gekühlten und mit Wasserdampf gesättigten Gasen die arsenige Säure ausserordentlich rasch und vollkommen abscheiden lässt.

Für den Nitrobenzolprozess verwendet man neben dem „Anilin für Roth", welches zum Theil in das Chlorhydrat übergeführt ist, als oxydirendes Agens Nitrobenzol oder Nitrotoluol resp. ein Gemisch beider, und als „Sauerstoffüberträger" Eisen entweder in Form von metallischen Spähnen oder als Chlorür. Dabei bildet sich das Fuchsin etwa im Sinne der Gleichungen:

$$\left.\begin{array}{l} \underset{\text{o-Toluidin}}{CH_3.C_6H_4.NH_2} + \underset{\text{salzs. p-Toluidin}}{CH_3.C_6H_4.NH_2.HCl} + \underset{\text{Nitrobenzol}}{C_6H_5.NO_2} \\ \underset{\text{o-Toluidin}}{CH_3.C_6H_4.NH_2} + \underset{\text{salzs. Anilin}}{C_6H_5.NH_2.HCl} + \underset{\text{o-Nitrotoluol}}{CH_3.C_6H_4.NO_2} \\ \underset{\text{o-Toluidin}}{CH_3.C_6H_4.NH_2} + \underset{\text{salzs. Anilin}}{C_6H_5.NH_2.HCl} + \underset{\text{p-Nitrotoluol}}{CH_3.C_6H_4.NO_2} \end{array}\right| = \begin{array}{l} C_{20}H_{19}N_3.HCl \\ + 2H_2O. \end{array}$$

Ob aber das Nitrobenzol, wie hier angenommen, in das Rosanilinmolekül eintritt, oder nur als Sauerstoffquelle dient, ist freilich noch nicht entschieden.

Man verwendet nach Mühlhäuser auf 100 Thle. eines Rothöles mit 20 % Anilin und 80 % Toluidin und dem spez. Gew. 1,004 55 Thle. Nitrobenzol oder auf 100 Thle. eines aus 45 % Anilin und 55 % Toluidin bestehenden Rothöls vom spez. Gew. 1,0125 62 Thle. Nitrotoluol und verarbeitet je nach den vorhandenen Gefässen 300 bis 1200 kg Rothöl für eine Operation. Zur Ausführung einer Schmelze werden zunächst zwei Drittel des Rothöls mit der genau erforderlichen Menge Salzsäure gesättigt und in einem Steintroge oder gusseisernen Kessel bis zu einer Temperatur von mindestens 130° eingedampft, wodurch einem späteren Anbacken der Schmelze vorgebeugt wird. In einen Schmelzkessel, wie er auch für das Arsensäureverfahren dient, wird der Rest des Rothöles sowie die Nitroverbindung gegeben, dann das Salz eingebracht und angeheizt. Wenn 100° etwa erreicht sind, giebt man ca. 3 bis 5 % Eisen, metallisch oder in Salzsäure gelöst, hinzu und verschliesst den Deckel. Bei 110 bis 115° beginnt die Destillation und die Schmelze schreitet um so rascher fort, je vollständiger das Wasser aus dem salzsauren

Schmelze

mit Wasser oder Schmelzrückstandsbrühe 1 Stunde gekocht, dann absitzen gelassen und heiss filtrirt.

- **Lösung** (enthält Fuchsine, Phosphine und Mauvanilin als Arsenverbindungen, daneben fr. arsenige Säure und Arsensäure) wird mit Salzsäure und festem Kochsalz versetzt und nach vollständ. Erkalten filtrirt.
  - **Niederschlag**: Rohfuchsin, wird in Wasser gelöst, mit Soda behandelt und filtrirt.
    - **Lösung** wird mit Salzsäure schwach angesäuert und mit Kochsalz versetzt.
      - **Krystalle** werden gesammelt, getrocknet und nach Grösse durch Siebe sortirt: Diamantfuchsin, Fuchsin 00, Fuchsin 0, Fuchsin B.
      - **Lauge** dient zum Umkochen von Rohcerise
    - **Rückstand** wird zunächst mit verd. Arsensäure ausgekocht, um Fuchsin und Phosphin auszuziehen. Der Rückstand wird hierauf mit verd. Salzsäure ausgekocht und filtrirt
      - **Rückstand**: Violanilin, Mauvanilin — kann durch Destillation in Anilin, Diphenylamin etc. zersetzt werden.
      - **Lösung** wird partiell mit Soda gefällt. Das sich dabei abscheidende Braun wird in das Chlorhydrat verwandelt und bildet das **Marron**.
  - **Lösung** wird lauwarm mit Kalk und Soda versetzt und dann die sich abscheidende Base abgeschöpft.
    - **Abgeschöpfte Base**: Rohcerise (enthält Fuchsin und Phosphin) wird in heisser verd. Salzsäure gelöst; die filtrirte Lösung wird mit Salzsäure und Kochsalz versetzt.
      - **Niederschlag**: Rohfuchsin.
      - **Filtrat**: mit Soda versetzt, liefert: **Cerise**.
    - **Flüssigkeit**: wird destillirt, wobei **Anilin** übergeht; die zurückbleibende Lauge wird auf Arsensäure verarbeitet.
- **Rückstand** wird nochmals unter Zusatz von etwas Arsensäure aufgekocht und nach dem Absitzen filtrirt.
  - **Lösung**: **Schmelzrückstandsbrühe** dient zum Auskochen der Schmelze.
  - **Rückstand**: (enthält Arsen, **Violanilin**, **Mauvanilin**, humusartige Substanzen) wird nicht verwendet oder auf Arsensäure verarbeitet.

Rothöl abgedampft war. Die Dämpfe gehen durch das Ableitungsrohr, welches hier ca. 1,5 m hoch aufwärts steigt, damit das bei der eigentlichen Schmelztemperatur von 180° mit dem Reaktionswasser in grossen Mengen destillirende Rothöl sich kondensieren und zurückfliessen kann. Sobald das Destillat aus der Kühleröffnung in dünnem Strahle läuft, setzt man das Rührwerk an und feuert stark bis 160°. Dann ist die im Mauerwerk aufgespeicherte Hitze ausreichend, um die Schmelze auf 180° zu bringen. Man entfernt nun das Feuer und beobachtet genau das Thermometer, sowie die Stärke der Destillation. Die Temperatur steigt in der Regel in 1 Stunde von 160 auf 180°. Jetzt lässt man Wasser auf den Deckel des Kessels fliessen, das durch ein Loch in dem 4 cm hohen Rande wieder abläuft. Bei normalem Verlaufe soll die Schmelze ohne jedes Nachfeuern fertig werden und gelingt es bei einiger Erfahrung leicht, die Schmelze während der ganzen Dauer der Fuchsinbildung konstant auf einer Temperatur bei ungefähr 180° zu erhalten. Die Schmelze färbt sich schon bei ca. 120° violett, doch tritt eigentliche Fuchsinbildung erst gegen 160° ein; die zunächst braune, glanzlose Schmelze nimmt einen immer lebhafteren grünen Bronzeglanz an und wird zugleich nach dem Erkalten dickflüssig. Hat nach 8 bis 10 Stunden die Konsistenz so zugenommen, dass eine Probe nach dem Erkalten bricht, ohne spröde zu sein, so leitet man zum Abtreiben des überschüssigen Oeles, des „Schmelzöles", Dampf durch die hohle Achse des Rührwerks und vermischt denselben innig mit dem Kesselinhalt. Das Gemisch von Rothöl, Nitrobenzol und Wasser läuft aus dem Kühler in ein Reservoir, das Schmelzöl wird aus demselben unten abgezogen, aus dem Wasser noch ca. 2 % Rothöl ausgesalzen. Sobald nur noch wenig Oel übergeht, stellt man Dampf und Rührwerk ab, öffnet den Ablassstutzen und lässt die Schmelze ab, die als ein zäher Syrup mit hochgelbem prachtvollen Metallglanz und nach dem Erkalten vollständig spröde sich darstellen soll. Sie enthält ausser den Farbstoffen noch salzsaures Rothöl, Salmiak und salzsaures Eisenoxyduloxyd und wird zur Entfernung dieser beim Auskochen hinderlichen Substanzen in siedendes Wasser, 2000 l auf 400 kg angewandtes Rohöl, unter starkem Rühren und langsamem Zusatz von 50 kg Salzsäure und 100 kg Salz einlaufen gelassen. Die nach dem Erkalten erhaltene grünglänzende Masse wird in etwa faustgrosse Stücke zerschlagen und wie das Produkt des Arsensäureverfahrens verarbeitet; in der abgelassenen Lauge stumpft man die freie Säure ab, destillirt mit Wasserdampf und verwendet das übergehende „Laugenöl", welches von Nitroverbindungen frei ist und ca. 10 % des angewandten Rothöls beträgt, zur Herstellung des Basengemisches für eine neue Operation. An Schmelzöl, einem Gemisch an p-Verbindungen armen Rothöls mit dem betreffenden Nitrokörper, sollen 37 % gewonnen werden. Die Ausbeute an krystallisirtem Fuchsin beläuft sich bei diesem Verfahren auf 42 % des Rothöls.

Um eine Verbesserung der Ausbeute zu erzielen, kann man der Schmelze sowohl beim Arsensäure- wie beim Nitrobenzolprozess von vornherein geeignete Methylverbindungen zusetzen, die das Methankohlenstoffatom liefern, statt es den komplicirten Basenmolekülen zu entnehmen. Als solche empfiehlt die A.-G. für Anilinfabrikation in Berlin das Methylchlorid (D. R. P. 66125), die Farbenfabrik L. Cassella u. Co. Methylschwefelsäure oder Methylalkohol (D. R. P. 67128, 68464).

Eine synthetische Darstellungsmethode, bei der nicht, wie bei den besprochenen Schmelzprozessen, die Ausbeute durch Entstehung einer Anzahl von Nebenprodukten beeinträchtigt wird, ist seit Erkennung der Konstitution der Rosanilinfarbstoffe das Ziel vieler Untersuchungen gewesen. Für die in den Amidogruppen substituirten Derivate gelang das alsbald auf verschiedenen Wegen, beim Fuchsin selbst bereitete die Empfindlichkeit der freien Amidogruppen gegen oxydirende Einflüsse, sowie der hohe Preis der für solche gelinde Oxydation anwendbaren Reagentien (z. B. Chloranil) Schwierigkeiten, die erst neuerdings durch den von den Farbwerken vorm. Meister, Lucius und Brüning ausgearbeiteten Formaldehydprozess überwunden wurden. Nach demselben führt man das Anhydroformaldehydanilin $C_6H_5 . N : CH_2$ zunächst in Diamidodiphenylmethan (D. R. P. 53937. 55565) resp. seine Homologen über, z. B. nach folgender Vorschrift: 50 Thle. Anhydroformaldehydanilin werden auf dem Wasserbade unter Rühren mit 70 Thln. Anilinchlorhydrat und überschüssigem Anilin erhitzt, die allmälig dickflüssig gewordene Masse nach ca. 12 Stunden alkalisch gemacht und das überschüssige Anilin abgetrieben; das zurückbleibende Oel erstarrt zu einem Krystallkuchen von Diamidodiphenylmethan. Man kann auch den Formaldehyd in Anilin einleiten, so Anhydroformaldehydanilin erzeugen und durch weitere Einwirkung desselben auf das überschüssige Anilin die Bildung des Diamidodiphenylmethans veranlassen.

In analoger Weise entstehen die homologen Diphenylmethanderivate bei Anwendung von Toluidinen resp. Xylidinen.

Zur Darstellung des Fuchsins hieraus wird entweder das Diamidodiphenylmethan mit Anilin oder einer homologen Base zusammen der Oxydation unterworfen oder man führt es erst durch Kondensation mit der primären Base in Leukorosanilin über und oxydirt dieses.

Für die erste Methode empfehlen die genannten Farbwerke (D. R. P. 61146) als Oxydationsmittel: Azobenzol, Eisenoxydverbindungen, Arsensäure, Nitrophenol, Nitronaphtalin, Nitrobenzol, Nitrotoluol, Nitroxylol etc. (die letzteren Nitroverbindungen zugleich mit Eisensalzen). Z. B. 50 Thle. Diamidodiphenylmethan werden mit überschüssigem Anilin, Anilinchlorhydrat und 100 Thln. Azobenzol auf ca. 160° erhitzt. Nach einiger Zeit nimmt die Schmelze Metallglanz an und wird dickflüssig, das überschüssige Anilin wird abgetrieben, die Masse in verdünnte Essigsäure aufgenommen und das p-Fuchsin mit Kochsalz ausgefällt. Oder man arbeitet in einer Operation, mischt 50 Thle. Anhydroformaldehydanilin mit überschüssigem Anilin und Anilinchlorhydrat unter Zusatz von Eisenchlorür und ca. 100 Thln. Nitrobenzol und hält solange bei ca. 170°, bis die Schmelze Metallglanz zeigt; dann wird sie wie oben weiter verarbeitet. Verwendet man statt der Anilin- überall die o-Toluidinverbindungen (D.R.P. 59775), so gelangt man auf dem gleichen Wege zum reinen Triamido-tri-o-Tolylkarbinol, welches wegen seiner besseren Löslichkeit in Wasser, seiner besonderen Reinheit der Nuance viele Vorzüge vor den anderen Fuchsinmarken besitzt.

Die Oxydation der Leukaniline zu den entsprechenden Karbinolen und Farbstoffen vollziehen dieselben Farbwerke (D. R. P. 70905) entweder in Aceton (Methyl-Aethylketon), das sich mit Kochsalzlösung stark verdünnen lässt, in der Kälte oder in Methyl- oder Aethylalkohol

in der Wärme. Für die erstere Methode werden in einen Rührkessel von ca. 100 l Inhalt mit Helm, Kühlvorrichtung und Füllöffnung, der sich in einem zunächst kalten Wasserbade befindet, 10 kg Leukanilin und 15 kg Aceton gegeben, die Base durch kurzes Umrühren in Lösung gebracht und unter beständigem Umrühren zugegeben: 10 bis 12 kg verdünnte Essigsäure, 10 l Kochsalzlösung, 2 kg Kochsalz, hierauf innerhalb 1/2 Stunde mit der berechneten Menge Mangansuperoxyd, entweder als feingepulverter Braunstein oder als Weldonschlamm, oxydirt. Man rührt ca. 1 Stunde kalt, dann erwärmt man das Wasserbad auf 60 bis 70°, wobei das Aceton abdestillirt. Im Kessel bleibt Fuchsin zurück, gemengt mit basischen Mangansalzen und essigsäurehaltiger Kochsalzlösung. Letztere zieht man ab und verwendet sie entweder für neue Operationen oder zur Wiedergewinnung der Essigsäure; der Farbstoff wird durch mehrmaliges Auskochen mit Wasser in Lösung gebracht, aus den vereinigten Filtraten mit Kochsalz in reiner Form gefällt, filtrirt und getrocknet.

Das in den Handel kommende Fuchsin bildet grosse glänzende Krystalle oder ein krystallinisches Pulver von grüner Oberflächenfarbe, in Wasser und Alkohol mit rother Farbe löslich. Auf Zusatz von Salzsäure zur wässerigen Lösung geht die Farbe derselben durch Bildung des dreisäurigen Salzes in Gelb über. Durch Natronlauge werden unter Entfärbung die freien Basen als röthlich-krystallinischer Niederschlag gefällt.

Die Färbekraft einer Fuchsinpaste ergiebt sich durch eine Probefärbung (vergl. S. 578).

Gelbstichiges Fuchsin enthält gegenüber blaustichigem etwas Phosphin. Zum Nachweise von p-Fuchsin im gewöhnlichen Fuchsin löst man nach Homolka (vergl. D.R.P. 59 775) in konzentrirter Salzsäure und setzt einige Körnchen Kaliumchlorat hinzu; bei Anwesenheit von p-Fuchsin entsteht zunächst eine intensiv grüne Färbung, beim nachherigen Eingiessen in Wasser blauviolette Krystalle; alle Homologen des Fuchsins zeigen im reinen Zustande diese Reaktion nicht.

Zur Prüfung auf Chrysanilin fügt man nach Schoop (D. 258. 276) etwas Salzsäure zur heissen wässerigen Lösung und dann Zinkstaub in kleinen Mengen, bis die rothe Farbe verschwunden ist; wird die Lösung dann nicht farblos, sondern gelb, so war das Fuchsin chrysanilinhaltig. Nach Liebmann und Studer (Mon. sc. **1887**. 301) wird chrysanilinhaltige Fuchsinlösung auch durch schweflige Säure nicht farblos, sondern gelb.

Zur qualitativen Erkennung von anderen Verunreinigungen oder Zusätzen löst man den Farbstoff in Wasser, wobei harzige Bestandtheile und Stärke ungelöst bleiben; letztere ist dann mikroskopisch nachzuweisen. Ebenso bleibt Zucker beim Behandeln mit Alkohol unlöslich zurück.

Quantitativ wird Wassergehalt durch Trocknen bei 100°, mineralische Beimengungen durch Veraschen im Platintiegel, Zucker durch Polarisation der wässerigen Lösungen bestimmt, aus der man vorher das Fuchsin durch Pikrinsäure und deren Ueberschuss durch Bleiacetat ausfällte.

Arsen wird qualitativ im Marsh'schen Apparat nachgewiesen; zur quantitativen Bestimmung schmilzt man eine abgewogene Probe mit Soda und Salpeter und laugt die Schmelze nach dem Erkalten aus. Die Lösung wird angesäuert und filtrirt, die Arsensäure mit Magnesiamischung gefällt, und der Niederschlag auf dem Filter mit einem Gemisch von 3 Thln. Wasser und 1 Thl. Ammoniaklösung gewaschen, bis das Filtrat mit Salpetersäure und Silbernitrat keine Chlorreaktion zeigt. Der Niederschlag wird entweder bei 102 bis 103° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und als $Mg.NH_4.AsO_4 + H_2O$ gewogen oder nach vorsichtigem Erhitzen im Luftbade und Glühen als $Mg_2As_2O_7$ bestimmt.

Durch Sulfuriren von Fuchsin oder Rosanilin mit rauchender Schwefelsäure oder Chlorsulfonsäure entsteht das Säurefuchsin (Fuchsin S, Rubin S, Säurerubin), Rosanilin- und p-Rosanilintrisulfosäure, welche meist als saure Natrium- oder Ammoniumsalze in den Handel

kommen, wie sie durch Eindampfen des entsprechenden neutralen Salzes mit der nöthigen Menge Salzsäure entstehen. Die neutralen Salze sind farblos, die sauren sowie die freie Säure roth, im trockenen Zustande mit metallisch grünem Reflex.

Eine grosse Anzahl von Farbstoffen entsteht aus den Fuchsinen durch Ersatz der Wasserstoffatome in den Amidogruppen durch Kohlenwasserstoffreste. Die Färbung dieser Derivate wechselt je nach Zahl und Art der enthaltenen Radikale zwischen Rothviolett und Blau, selbst bis Grün. Am meisten roth sind die Methylderivate, mehr blauviolett die Aethyl-, noch blauer die Benzyl-, Tolyl- und Phenylderivate. Aus tertiären Methyl- und Aethyl-Rosanilinsalzen entstehen durch Addition von je 1 Mol. Chlormethyl, Bromäthyl und analogen Halogenverbindungen der Alkoholradikale grüne quaternäre Verbindungen (Methylgrün), die allerdings keine praktische Bedeutung mehr besitzen.

Substituirte Rosaniline sind:

Hofmann's Violett (Methylviolett R bis 5R, Dahlia, Primula)

$$C\begin{cases} C_6H_3(CH_3)—NH\,.\,CH_3 \\ C_6H_4—NH\,.\,CH_3 \\ C_6H_4{=}NH\,.\,CH_3Cl \end{cases}$$

, das am meisten rothstichige Violett, zuerst 1863 von Hofmann dargestellt, jetzt kaum mehr in Gebrauch. Methylviolett B (Methylanilinviolett, Pariser Violett), ein Gemisch von Penta- und Hexamethylrosanilin. Krystallviolett, das reine Hexamethyl-p-Rosanilin und Aethylviolett, Hexaäthyl-p-Rosanilin. In Farbstoffgemischen kommen die verschiedenen Methylvioletts vor als Primula (Methylviolett und Fuchsin), Echtblau, Indigoblau (Methylviolett und Malachitgrün oder Methylenblau), Marineblau (Methylviolett und Methylenblau).

Alkaliviolett, die Sulfosäure von Phenylmethyltetraäthyl-p-Rosanilin. Echtgrün, die Disulfosäure des Tetramethyldibenzyl-ps-Rosanilins (als Natriumsalz) von der Konstitution

$$HO\,.\,\overset{(1)}{C}\begin{cases} [C_6H_4\,.\,\overset{(4)}{N}(CH_3)_2]_2 \\ C_6H_4\,.\,\underset{(3)}{N}:(CH_2\,.\,C_6H_4\,.\,SO_3Na)_2 \end{cases}$$

Anilinblau (Rosanilinblau, Spritblau, Diphenylaminblau), als ein Gemisch von triphenylirtem Rosanilin und p-Rosanilin (zuerst 1860 von Girard und de Laire) durch mehrstündiges Erhitzen von Rosanilin mit reinem Anilin („für Blau") unter Zusatz von Benzoësäure (oder Essigsäure) auf 180° erhalten; als reines p-Rosanilinderivat entsteht es bei der Einwirkung von Oxalsäure auf Diphenylamin.

Alkaliblau (Wasserblau, Seideblau, Baumwollblau), das Sulfurirungsprodukt des vorigen. Den verschiedenen Marken liegen auch verschiedene Verbindungen zu Grunde, indem Alkaliblau hauptsächlich die Mono-, Seideblau die Di-, Baumwollblau die Trisulfosäure des Triphenylrosanilins enthält.

Viktoriablau B und Nachtblau sind Beispiele von Diphenyl-α-Naphtylmethanfarbstoffen; ersteres hat die Formel

$$C\begin{cases} [C_6H_4\,.\,N\,.\,(CH_3)_2]_2 \\ C_{10}H_6:NH\,.\,C_6H_5\,.\,Cl \end{cases}, \text{ letzteres } C\begin{cases} [C_6H_4N(CH_3)_2]_2 \\ C_{10}H_6:NH\,.\,C_7H_7\,.\,Cl. \end{cases}$$

B. Oxytriphenylmethanfarbstoffe. Die Glieder dieser Gruppe bilden Trioxyderivate des Triphenylkarbinols, welche man durch Ersatz der Amidogruppen der Rosanilinfarbstoffe durch Hydroxylgruppen aus diesen entstanden denken kann und die den Chromophor $=\underline{C-R-O}$ oder $=C=R=O$ enthalten, in dem das Kohlentsoff- und das Sauerstoffatom in dem Phenylreste R zu einander in der p-Stellung sich befinden. Sie gehören zu den ältesten Theerfarbstoffen und kommen nur noch wenig zur Anwendung.

Das Corallin (Aurin, Rosolsäure, Päonin), schon 1834 von Runge als Derivat der Karbolsäure gefunden, entsteht durch Erhitzen von Phenol mit entwässerter Oxalsäure und konz. Schwefelsäure auf 120 bis 130°. Dasselbe enthält Aurin oder p-Rosolsäure

$$\overset{(1)}{C} \begin{cases} C_6H_4 . OH^{(4)} \\ C_6H_4 . OH^{(4)} \\ C_6H_4 = O^{(4)} \end{cases} = C_{19}H_{14}O_3 ,$$

sowie Methylaurin $C_{20}H_{16}O_3$ (vielleicht ein Triphenyläthanderivat) von färbenden Bestandtheilen, daneben oxydirtes Aurin $C_{19}H_{16}O_6$ (ein Hyperoxyd vielleicht der Konstitution $C \begin{cases} (C_6H_4 . OH)_2 \\ C_6H_4 . O . O . O \end{cases} + H_2O$) und Corallinphtaleïn oder ps-Rosolsäure $C_{20}H_{16}O_4$, welches durch Oxydation in den Farbstoff Corallinphtaleïn $C_{20}H_{14}O_4$ übergeht. Durch Auflösen des rohen Corallins in Natronlauge und Eindampfen entsteht das Natriumsalz, gelbes Corallin, dunkle, metallisch glänzende Stücke, die sich in Wasser mit rother Farbe lösen. Bei der Einwirkung wässerigen Ammoniaks auf rohes Corallin werden die OH-Gruppen successive durch NH_2-Gruppen ersetzt. Ein so entstandenes, zwischen Rosolsäure und Rosanilin liegendes Produkt, wahrscheinlich rosolsaures Rosanilin, geht als Päonin (rothes Corallin, Aurin R).

Reines Aurin (p-Rosolsäure) wird erhalten durch Erhitzen von Phenol, Ameisensäure und Zinnchlorid (Nencki und Schmidt), durch Zersetzung diazotirten p-Rosanilins mit siedendem Wasser (E. u. O. Fischer), bei der Einwirkung von Dioxybenzophenonchlorid auf Phenol (Caro und Gräbe) und der Behandlung von Phenol mit Kohlenstofftetrachlorid neben Zinkchlorid unter Druck.

Chromviolett, das Ammoniumsalz der Aurintrikarbonsäure (oder ihrer Homologen), wird durch gemeinsame Oxydation von Salicylsäure (oder β-Cresotinsäure) mit Methylalkohol, Methylal oder Formaldehyd (auch Dioxydiphenylmethandikarbonsäure oder Dioxyditolylmethandikarbonsäure) in Lösung von konz. Schwefelsäure mittelst salpetriger Säure und Ueberführung der Farbstoffe in das Ammoniumsalz erhalten (Geigy u. Co., D.R.P. 49970) und ist ein Beizenfarbstoff.

C. Phtaleïnfarbstoffe (Baeyer, B. 4. 658; 9. 1230; A. 292. 68; E. Fischer, B. 7. 1211; Hofmann, B. 8. 62; R. Meyer und Oppelt, B. 21. 3376; R. Meyer, B. 24. 1412. 2600; Derselbe und Hoffmeyer, B. 25. 1385; Derselbe und Saul, B. 25. 3586; 26. 1271; Bernthsen, Ch.-Z. 1892. 1956; Dehnst, Ch.-Z. 1893. 655; Friedländer, B. 26. 172. 2258; O. Fischer und Hepp, B.

26. 2236; Mühlhäuser, D. **263**. 49; **283**. 182. 210. 258; **284**. 21. 46). Die Phtaleïne enthalten die charakteristische Atomgruppe =C—R—CO.
O——————|

in der die beiden Kohlenstoffatome mit zwei benachbarten Kohlenstoffatomen des durch R bezeichneten Phenylen- (Aethylen-)Restes verbunden sind, also zu einander die o-Stellung einnehmen. Solche Verbindungen entstehen durch Kondensation — vermittelst wasserentziehender Mittel, wie konz. Schwefelsäure, Zinnchlorid u. dergl. oder ohne dieselben — von Phtalsäure- (Bernsteinsäure-) Anhydrid mit 2 Mol. eines ein- oder mehrwerthigen Phenols oder eines m-Amidophenols, z. B.

$$C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}O + 2\,C_6H_5 . OH = C_6H_4{<}^{\overset{(1)}{C}{\equiv}(C_6H_4 . \overset{(4)}{OH})_2}_{C:O}{>}O + 2\,H_2O.$$

Phtalsäureanhydrid Phenol Phenolphtaleïn

Doch zeigen der Regel nach nur solche Phtaleïne die Fähigkeit, Farbstoffen zur Grundlage zu dienen, in denen die OH-Gruppen der angewandten Phenole eine derartige Stellung einnehmen, dass durch weitere Wasserabspaltung der Ring

```
       ||
       C
     /   \
   \C     C/
    ||
    C     C
   /  \   / \
       O
```

sich bilden kann, z. B.

$$C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}O + 2\,C_6H_4{<}^{OH}_{OH} = C_6H_4{<}^{\overset{(1)}{C}{<}^{C_6H_3{<}OH^{(4)}}_{C_6H_3{<}OH^{(4)}}{>}O^{(2)}}_{CO}{>}O + 2\,H_2O.$$

Phtalsäureanhydrid Resorcin Fluoresceïn

Als Farbstoffe spielen vorzugsweise die Salze und Ester der Phtaleïne eine Rolle, deren Bildung aus den freien Verbindungen, wie man annimmt (Bernthsen, Ch.-Z. **1892**. 1956; Friedländer, B. **26**. 172; Dehnst, Ch.-Z. **1893**. 653), unter Sprengung des Lactonringes und Entstehung der chinonartigen Bindung verläuft, so dass z. B. das Fluoresceïnnatrium zu formuliren wäre:

$$C_6H_4{<}^{C{<}^{C_6H_4{<}OH}_{C_6H_4{<}O}{>}O.}_{CO_2Na}$$

Diese chinonartige Bindung lässt vielleicht erst den eigentlichen Chromophor der Farbstoffklasse entstehen.

Vom Phenolphtaleïn leitet sich nur ab das Aurotin, das Natriumsalz des Tetranitrophenolphtaleïns, welches zugleich auch Nitrofarbstoff ist.

Zur Darstellung von Fluoresceïn bringt man nach Mühlhäuser 25 kg Resorcin in einem, im Fettbade sitzenden emaillirten Kessel durch Erhitzen des Bades auf ca. 160° zum Schmelzen und giebt dann unter Umrühren 17,5 kg Phtalsäure-Anhydrid hinzu, die sich rasch in

der Schmelze lösen; ein hölzerner Abzug über dem Kessel führt kleine Mengen sublimirende Phtalsäure und das entweichende Wasser zum Schornstein. Nach ca. 1½stündigem Erhitzen auf 180° tritt die Reaktion unter heftigem Sieden ein und verläuft innerhalb 10 Minuten ohne Rühren. Die sich verdickende Schmelze wird breiig, man rührt von Zeit zu Zeit um, bis die Masse nach 24—30stündiger Erhitzung auf 200 bis 205° fest geworden ist. Das so entstandene Rohfluoresceïn wird zerkleinert, in 500 l siedenden Wassers, unter Zusatz von 50 kg Natronlauge von 36° Bé. gelöst, auf 1000 l verdünnt, filtrirt und das Filtrat mit 90 kg Salzsäure angesäuert. Das ausgefallene Fluoresceïn wird filtrirt, vollständig ausgewaschen und bei Wasserbadtemperatur in dünnen Schichten getrocknet. Die Ausbeute beträgt 36 kg. Setzt man zur Schmelze 8 kg trockenes Zinkchlorid, so verläuft sie bedeutend schneller und ist schon nach ca. 6 Stunden fertig. Da die Verluste an Phtalsäureanhydrid durch Sublimation hierbei klein sind, wendet man nur 17 kg an. Das Fluoresceïnnatrium bildet als gelbbraunes Uranin Handelsprodukt.

Von viel grösserer Wichtigkeit aber sind die Eosine (Soc. Gilliard, Monnet & Cartier, D. R. P. 52139), die durch Eintritt von Halogenatomen oder NO_2-Gruppen in die Resorcinreste des Fluoresceïns aus diesem entstehen und in der Form ihrer Alkalisalze eine Reihe rother, zum Theil prächtig fluorescirender Farbstoffe bilden. Die wichtigsten derselben, vom gelbstichigen zum blaustichigen Roth fortlaufend geordnet, sind:

Eosin (wasserlösliches Eosin), das Tetrabromfluoresceïn; Erythrin (spritlösliches Eosin, Primerose, Methyleosin, Aethyleosin), der Methyl- oder Aethylester des vorigen; Safrosin (Eosin BN, Eosinscharlach), Dibromdinitrofluoresceïn; Erythrosin (Eosin J, Pyrosin, Eosine soluble), Tetrajodfluoresceïn; Phloxin P, Tetrabromdichlorfluoresceïn, welches von der Dichlorphtalsäure abgeleitet ist; Phloxin TA (Erythrosin B), Tetrabromtetrachlorfluoresceïn aus Tetrachlorphtalsäure; Cyanosin, der Methylester des Phloxins P; Cyanosin B, der Aethylester von Phloxin TA; Rose bengale, Tetrajoddichlorfluoresceïn aus Dichlorphtalsäure; Rose bengale B, Tetrajodtetrachlorfluoresceïn aus Tetrachlorphtalsäure; Cyclamin, ein schwefelhaltiges Tetrabrom-(jod-)dichlorfluoresceïn, zu dessen Darstellung Dichlorfluoresceïn mit Schwefelnatrium behandelt wird. Manche dieser Farbstoffe dienen auch zur „Sensibilisirung" photographischer Platten.

Durch Anwendung von m-Amidophenol und seinen Alkylderivaten an Stelle von Resorcin gelangt man zu den ebenfalls rothen Rhodaminen (Farbw. vorm. Meister, Lucius und Brüning, D. R. P. 44002, 45263, 46354, 46807, 47451, 48367, 48980, 48731, 59996, 69074; Majert, D. R. P. 61690), die auch durch Behandlung des Fluoresceïnchlorids mit Ammoniak resp. Dialkylamin erhalten werden können, entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_4<\begin{matrix}C\\CO\end{matrix}>O \;\; \left(C{-}\begin{matrix}C_6H_3{-}Cl\\C_6H_3{-}Cl\end{matrix}>O\right) + 2\,NR_2H = C_6H_4<\begin{matrix}C\\CO\end{matrix}>O \;\; \left(C{-}\begin{matrix}C_6H_3{-}NR_2\\C_6H_3{-}NR_2\end{matrix}>O\right) + 2\,HCl.$$

Dahin gehört besonders Rhodamin B, das Tetraäthylderivat und die auch als Anisoline (Monnet. Bl. [3.] 7. 523; Bad. Anilin- u. Sodafabr., D. R. P. 66238. 71490. 72576) bezeichneten Ester der Rhodamine, von denen z. B. das als Rhodamin 6 G im Handel befindliche Triäthylderivat die Konstitution

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}C\left\langle\begin{array}{l}C_6H_3.NH.C_2H_5\\ \qquad\quad >O\\ C_6H_3:NH.C_2H_5.Cl\end{array}\right.\\ CO_2\,.\,C_2H_5\end{array}\right.$$

haben dürfte.

Lässt man die Funktion des Phtalsäureanhydrids durch Bernsteinsäureanhydrid ausüben, so entstehen die, gleichfalls rothen, Bernsteinsäurerhodamine (Farbenfabr. vorm. F. Bayer u. Co., D. R. P. 51983, Ges. f. ch. Ind., D. R. P. 54997), von denen das Rhodamin S, das Succineïn des Dimethyl- und Diäthyl-m-Amidophenols genannt sei.

Das von der Phtalsäure und dem as-Diäthyl-m-Phenylendiamin abgeleitete Flaveosin, welches gelb färbt, rangirt seiner Konstitution nach zugleich in die Klasse der Akridinfarbstoffe.

Auch die von der Benzoësäure abstammenden und einen Diamidotriphenylmethankern enthaltenden Benzorhodamine oder Rosamine (Heymann und Rey, B. 22. 3002; Bad. Anilin- u. Sodafabr. D. R. P. 56018; Farbw. vorm. Meister, Lucius und Brüning, D. R. P. 51348. 52030; Farbenfabr. vorm. F. Bayer u. Co., D. R. P. 62574) der Formel

$$C_6H_5\,.\,C\left\langle\begin{array}{l}C_6H_3\,.\,NR_2\\ \qquad >O\\ C_6H_3:NR_2.Cl\end{array}\right.$$

sind hierher gehörig, ebenso wie die Pyronine (Farbenfabr. vorm. F. Bayer u. Co., D. R. P. 54190. 58788; Leonhardt u. Co., D. R. P. 58955. 59003; A. Gerber u. Co., D. R. P. 60505)

$$CH\left\langle\begin{array}{l}C_6H_3\,.\,NR_2\\ \qquad >O\\ C_6H_3:NR_2.Cl\end{array}\right.$$

aus m-Amidophenolen und Methylenchlorid, Methylenbromid, Methylenjodid, Acetaldehyd, p-Aldehyd, Ameisensäure oder Formaldehyd.

Galleïn (Anthracenviolett, Alizarinviolett), aus Phtalsäureanhydrid und Gallussäure, ist ein beizenfärbendes Phtaleïn der Pyrogallussäure, das beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure daraus entstehende Cöruleïn (Anthracengrün, Alizaringrün) ein Anthracenderivat; Cöruleïn S ist die Natriumbisulfitverbindung desselben.

3. Diphenylmethanfarbstoffe.

Diese Gruppe enthält ausser den schon oben aufgeführten Pyroninen noch die

Auramine (Bad. Anilin- u. Sodafabr., D. R. P. 29060; Gräbe, Mon. sc. **1887**. 601; B. **20**. 3260; Fehrmann, B. **20**. 2844; Stock, J. pr. **47**. 401; Bad. Anilin- u. Sodafabr., D. R. P. 53614 (Feer). 58277. 67478. 68004. 68011. 70908. 71320), Imide alkylirter Diamidobenzophenone der Formel $HN:C:(C_6H_4\,.\,NR_2)_2$, die also zugleich als Ketonimide aufzufassen sind. Man erhält sie durch Erhitzen der entsprechenden Diamidobenzophenone mit Salmiak und Zinkchlorid auf 150 bis 160° oder der Diamidodiphenylmethane mit Schwefel und

Ammoniakgas auf 180°. Neben dem Auramin O, dem Tetramethylderivat, werden die Imide der s-Dimethyl- (und äthyl-) Diamidodiphenyl- (und tolyl-) Methane dargestellt. Es sind gelbe Farbstoffe mit mehr oder weniger Grünstich.

4. Oxyketonfarbstoffe.

Diese Gruppe, die eine grosse Anzahl werthvollster Beizenfarbstoffe umfasst, zerfällt in die Unterabtheilungen der Monoketone, Oxyxanthone und Diketone.

A. Monoketonfarbstoffe (Bad. Anilin- u. Sodafabr. (R. Bohn). D. R. P. 49149. 50450. 50451. 50238; Gräbe und Eichengrün, A. **269**. 295; B. **24**. 967; Farbw. vorm. Meister, Lucius und Brüning, D. R. P. 72446) enthalten neben der chromophoren CO-Gruppe zwei und mehr salzbildende OH-Gruppen, entstehen durch Kondensation von aliphatischen und aromatischen Monokarbon- und Oxysäuren resp. ihren Chloriden mit Phenolen durch Zinkchlorid, konz. Schwefelsäure oder Zinntetrachlorid und geben gelbe Färbungen.

Hierhin gehören: Alizaringelb A, Trioxybenzophenon aus Benzoësäure und Pyrogallol; Alizaringelb C, Gallacetophenon aus Essigsäure und Pyrogallol, welches auch antiseptische Eigenschaften besitzt (Nencki und Siebert, J. pr. 23. 147. 538); Alizarin W, Tetraoxyphenylnaphtylketon aus Gallussäure und α-Naphtol.

Auch das Anthracengelb (Farbenfabr. vorm. F. Bayer u. Co.. D. R. P. 52927) sei hier aufgeführt, Dibromdioxy-β-Methylcumaron

```
      HO     O
      /\  /\
  HO /  \/  \CO
    |    |    |
  Br \  /\  //CH
      \/  \//
      Br   C.CH3
```

, durch Bromiren von Dioxy-β-Methylcumarinsäureanhydrid entstehend.

B. Oxyxanthone (Gräbe, A. **254**. 265; v. Kostanecki und Nessler, B. **24**. 3980). Die Oxyderivate des Diphenylenketons oder Xanthons $CO<{C_6H_4 \atop C_6H_4}>O$ sind durch den, auch bei den Phtaleïnen eine Rolle spielenden Ring

```
        ||
        C
   \C       C/
    |       
   /C       C\
     \     
        O
```

gekennzeichnet. Hier finden sich in erster Linie natürliche Farbstoffe (Euxanthon, vergl. Indischgelb S. 589); von künstlichen hat man hierher wahrscheinlich zu rechnen das

Galloflavin (Bohn und Gräbe, B. 20. 2327) $C_{13}H_6O_9$(?), das durch Oxydation aus Gallussäure entsteht.

C. Diketonfarbstoffe (R. Bohn, Bull. Mulh. **1892**. 332) enthalten die Carbonylgruppe zweimal in der p-Stellung und ausserdem mindestens zwei Hydroxylgruppen. Es sind fast alles Anthracenderivate.

Alizarinschwarz S (Roussin, J. pr. **84**. 181; Liebermann, A. **162**. 330; Zincke und Schmidt, A. **286**. 27; Farbenfabr. vorm. F. Bayer u. Co., D. R. P. 71386), die Natriumbisulfitverbindung des Naphtazarins, welches ein von α-Naphtochinon abstammendes 1 : 2 : 5 : 8 - Dioxynaphtochinon ist (Will, B. **28**. 2234; Farbenfabr. vorm. Bayer u. Co., D. R. P. 71386; Bad. Anilin- u. Sodafabr., D. R. P. 76922). Ein anderes, bordeauxroth bis braun und schwarz färbendes Polyoxynaphtochinon entsteht aus Perchlornaphtalin bei auf einander folgender Einwirkung von rauchender und konz. Schwefelsäure (Bad. Anilin- u. Sodafabr., D. R. P. 66611).

Alizarin (blaustichiges Alizarin, Alizarin für Violett, V, 1) (Gräbe u. Liebermann, B. **2**. 14. 332. 505; **3**. 539; A. Spl. **7**. 300; A. **160**. 121; Die Industrie des künstlichen Alizarins, Mon. sc. **1879**. 394; Baeyer u. Caro, B. **7**. 968; Perkin, A. **158**. 319), das auch im Krapp (vgl. S. 585) enthaltene 3.4 - Dioxyanthrachinon

OH
CO
OH
CO

kommt heute nur noch als künstlich erzeugtes Produkt vor. Es entsteht durch Schmelzen von Dichlor- oder Dibromanthrachinon oder von Anthrachinonmonosulfosäure mit Aetzkali oder durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid und Brenzcatechin mit rauchender Schwefelsäure.

Zur fabrikmässigen Herstellung dient nur die Methode der Kalischmelze von Anthrachinonsulfosäure[1]). Das Verfahren zerfällt in die Oxydation von Anthracen zu Anthrachinon, die Umwandlung dieser Verbindung in die Sulfosäure und das Verschmelzen der letzteren.

Die Oxydation des Anthracens wird mit Hilfe eines Gemisches von verdünnter Schwefelsäure und Kaliumbichromat ausgeführt und erfordert nach Schultz ein durch Sublimation und Mahlen oder Sieben fein vertheiltes Anthracen. Die Menge des zu verwendenden Chromats ist nach dem, gewöhnlich 60, aber auch bis zu 80% betragenden Reingehalt des angewandten Rohanthracens zu bemessen. Man bringt in einen mit Blei ausgeschlagenen und mit Rührwerk versehenen Holzbottich, der 3000 l fasst, 100 (bis 150) kg Kaliumbichromat und 1500 l Wasser und erhitzt letzteres durch einströmenden Dampf zum Kochen, trägt dann 100 kg Anthracen langsam ein und verrührt sie gut. Hiezu lässt man durch ein unten geschlossenes, am Ende mit feinen Löchern und oben mit einer trichterförmigen Erweiterung versehenes Bleirohr, das bis in die Mitte der Flüssigkeit reicht, unter beständigem Umrühren eine verdünnte Schwefelsäure von 30° Bé. fliessen, die aus 140 (bis 210) kg Schwefelsäure von 66° Bé. dargestellt ist und sich in

[1]) Die Soc. anomyme des mat. color. et prod. chim. de St. Denis verfolgt neuerdings den Weg, das Anthracen zuerst durch Behandlung mit Schwefelsäure oder Alkalibisulfat in Mono- und Disulfosäure überzuführen, diese dann zu oxydiren und zu verschmelzen, und gelangt so zu sehr reinem Alizarin resp. Anthrapurpurin (D. R. P. 72226. 73961. 76280. 77311).

einem, höher als der Kochbottich stehenden verbleiten Holzfass befindet. Der Zufluss der Säure, während dessen der Dampf abgestellt wird, dauert 9 bis 10 Stunden, danach kocht man kurze Zeit, lässt etwas erkalten und trennt das Rohchinon von der Chromalaun haltenden Lauge; ausgewaschen und getrocknet bildet es ein röthlichgelbes Pulver im Gewicht von 115 bis 120 kg. Zur weiteren Reinigung trägt man es in 2 bis 3 Thle. Schwefelsäure von 66° Bé. ein, die in einem gusseisernen Kessel mit Rührwerk auf 80° erhitzt ist, und steigert unter dauerndem Rühren die Temperatur allmälig auf 110°, bis alles Anthrachinon gelöst ist und aus einer Probe durch Wasser rein weiss gefällt wird. Die Flüssigkeit lässt man in Bleipfannen an einem feuchten Orte erkalten, setzt die 20fache Menge Wasser zu und erhitzt zum Kochen und trennt das so ausgefällte Anthrachinon dann durch eine Filterpresse ab. Das getrocknete Produkt bildet ein schwach graues oder gelblich grünes krystallinisches Pulver von ca. 60 kg Gewicht und gegen 90% Reingehalt, durch Kochen mit Sodalösung kann man es auf 93—96%, durch Sublimation bis auf 98% bringen.

Die Chromlaugen werden meistens regenerirt, indem man mit Kalk erst die freie Schwefelsäure beseitigt, dann durch weiteren Zusatz das Chromoxyd ausfällt und dieses Gemisch von Kalk, Gyps und Chromoxyd abfiltrirt, trocknet und in Oefen röstet. Dabei entsteht Calciumchromat, welches durch Digestion mit Potasche in Kaliumchromat übergeführt wird. Filsinger (Ch. Ind. 1. 409) umgeht die Bildung des Gypses durch Anwendung von Magnesit an Stelle des Kalks.

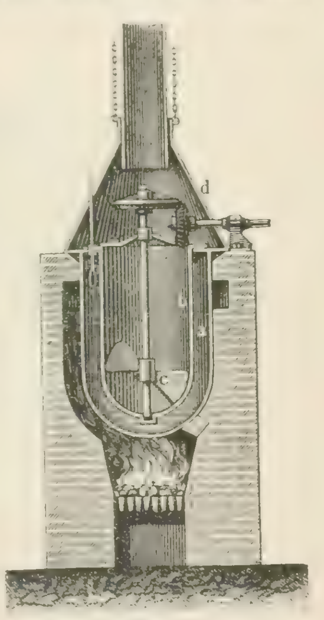


Fig. 344.
Anthrachinonsulfurirkessel.

Zur Darstellung von Anthrachinonsulfosäure werden 100 kg Anthrachinon und 100 kg Schwefelsäure von 40 bis 50% Anhydridgehalt in einem gusseisernen emaillirten Kessel unter Umrühren erhitzt. Fig. 344 zeigt nach v. Meyer den angewandten Apparat; der Kessel *b* steht in einem Oelbade *a* unter dem beweglichen Rauchfange *d* und enthält das Rührwerk *c*. Man bringt die Temperatur in einer Stunde allmälig auf 160°, lässt dann langsam in kochendes Wasser fliessen, kocht noch einige Zeit und entfernt dann das unangegriffene Anthrachinon (20 bis 25%) durch eine Filterpresse. Aus dem mit Natronlauge neutralisirten Filtrat scheidet sich das anthrachinonmonosulfosaure Natrium in Form weisser, silberglänzender Blättchen (Silbersalz) zum grössten Theile beim Erkalten, der Rest durch Einengen der Mutterlauge ab; durch Umkrystallisiren wird es weiter gereinigt. Die stärker konzentrirte Mutterlauge scheidet Natriumsulfat aus, zur Trockne verdampft giebt sie noch Natriumsalze der Anthrachinondisulfosäuren, durch deren Verschmelzen mit Alkali „Alizarin mit Gelbstich" (ein Gemisch von Iso- und Flavopurpurin) gewonnen wird.

Um die Disulfosäure für sich zu erhalten, geht man entweder vom

Anthrachinon oder vom Dichloranthracen aus. Ersteres wird entweder mit der 2- bis 3fachen Menge rauchender Schwefelsäure auf 160 bis 170° bis zur vollkommenen Löslichkeit in Wasser und dann noch eine Stunde erhitzt, in Wasser gegossen, mit Natronlauge neutralisirt und abgedampft: oder man erhitzt je 10 kg Anthrachinon mit 12 kg Natriumbisulfat und 40 kg englischer Schwefelsäure von 66° Bé. unter Druck 5 bis 6 Stunden auf 260 bis 270°, löst die Schmelze in Wasser, filtrirt von dem nebenbei entstandenen anthrachinonmonosulfosauren Natrium und verdampft.

Die Reaktion von Dichloranthracen mit rauchender Schwefelsäure verläuft nach der Gleichung:

$$C_6H_4{<}{}^{CCl}_{CCl}{>}C_6H_4 + SO_4H_2 + 2\,SO_3$$
$$= C_6H_4{<}{}^{CO}_{CO}{>}C_6H_2\,.\,(SO_3H)_2 + 2\,HCl + SO_2.$$

35 kg Dichloranthracen werden in 175 kg auf 140 bis 160° erhitzter Schwefelsäure eingetragen, wobei unter starkem Aufbrausen Salzsäure

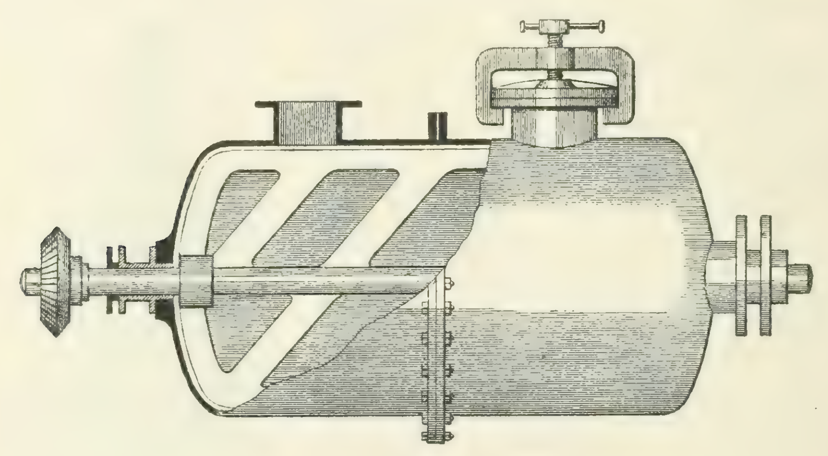


Fig. 345. Alizarinschmelzkessel.

und schweflige Säure entweichen, dann die Temperatur auf 260° gesteigert und hier bis zur klaren Löslichkeit des Produkts und dem Verschwinden der Fluorescenz erhalten. Das Reaktionsprodukt wird nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, mit Kalk heiss neutralisirt und von dem Gypsbrei unter Druck abfiltrirt. Die konz. Lösung der Calciumsalze führt man mit Soda in Natriumsalze über, deren 30%ige Lösung direkt zur Verarbeitung auf Alizarin mit Gelbstich dient.

Perkin verwandelt das Dichloranthracen durch Behandlung mit 4 bis 5 Thln. konz. oder rauchender Schwefelsäure bei 130 bis 140° in Dichloranthracensulfosäuren und kocht diese in der 3- bis 4fachen Menge Wasser mit überschüssigem Braunstein, bis eine verdünnte Probe keine Fluorescenz mehr zeigt, setzt Kalkmilch zu und verarbeitet wie oben.

Der Uebergang der Anthrachinonmonosulfosäure in Alizarin beim

Schmelzen mit Aetznatron unter gleichzeitiger Oxydation vollzieht sich entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_4<_{CO}^{CO}>C_6H_3SO_3Na + 3\,NaOH$$

$$= C_6H_4<_{CO}^{CO}>C_6H_2\,.\,(ONa)_2 + Na_2SO_3 + H_2O + H_2.$$

Anfangs liess man die Reaktion in offenen Gefässen vor sich gehen, wobei der Sauerstoff der Luft den frei werdenden Wasserstoff in Wasser überführte, jetzt schmilzt man in geschlossenen Kesseln unter Druck und Zusatz von Kaliumchlorat als oxydirendes Mittel. Der dazu benutzte schmiedeeiserne Schmelzkessel, wie ihn Fig. 345 nach der Konstruktion von de Dietrich u. Co. in Niederbronn darstellt, enthält einen Rührer, dessen Flügel bis nahe an die Kesselwand reichen, um ein Ansetzen der Schmelze zu verhindern und wird durch direkte Feuerung oder im Oelbade geheizt. Man bringt in denselben 100 Thle. anthrachinonmonosulfosaures Natrium, 250 bis 300 Thle. Natriumhydroxyd, 12 bis 14 Thle. Kaliumchlorat und soviel Wasser, als zur Verflüssigung des Gemenges erforderlich ist, schliesst den Kessel und erhitzt unter Umrühren 2 Tage lang auf ca. 180°. Sobald dann aus einer Probe nach Zusatz von Kalkmilch und Filtration des gefällten Alizarinkalks durch Salzsäure kein Oxyanthrachinon mehr ausgefällt wird, drückt man die Schmelze in ein Gefäss mit Wasser, bringt die Lösung auf das spez. Gew. 1,075 bis 1,1 und übersättigt mit Salzsäure oder Schwefelsäure. Das als gelber Niederschlag sich abscheidende Alizarin wird auf einer Filterpresse abfiltrirt, darin ausgewaschen und dann in Mischapparaten mit der entsprechenden Wassermenge zu einer Paste von bestimmtem Trockengehalt (meist 20 bis 50%) verarbeitet, in welcher Form es in den Handel kommt.

Um die dauernde Mitführung so grosser Wassermengen zu umgehen und doch ein Produkt zu erhalten, das die für Färbzwecke unumgängliche Eigenschaft zeigt, mit Wasser zu einem lockeren Brei zu zerfallen, mischen C. Leverkus & Söhne (D. R. P. 38454) 100 Thle. 20%iges Alizarin mit 4 Thln. Glycerin, verdünnen mit dem 3fachen Gewicht Wasser, trocknen und mahlen das Gemisch.

Reines Alizarin ist in Wasser fast unlöslich, in heissem Alkohol, Aether und Eisessig leichtlöslich, schmilzt bei 289 bis 290° und sublimirt in orange bis rothen Nadeln; die löslichen Alkalisalze sind violett, die meisten Erd- und Schwermetalle bilden charakteristisch gefärbte Lacke, von denen der Calciumlack purpurroth, Aluminiumlack rosenroth, Chromlack bräunlichviolett, Eisenoxydlack braunschwarz, Zinnoxydullack röthlichviolett, Zinnoxydlack violett und der Kupferlack bräunlichviolett ist. „Alizarin mit Blaustich“ besteht zum grössten Theile aus dem eigentlichen Alizarin, neben dem es nur zuweilen wenig Purpurine enthält.

Die Prüfung des Handelsprodukts geschieht durch Ermittelung des Trockengehalts in der Alizarinpaste und eine Aschenbestimmung im Rückstande (die höchstens 1% Asche ergeben soll), sowie eine Probefärbung.

Aus dem Alizarin dargestellte Farbstoffe sind:

Alizarin S (Alizarinroth S, Alizarinpulver, Alizarinkarmin), die Monosulfosäure; Alizarindisulfosäure; Alizarinorange, β-Nitroalizarin; Alizarinmarron, β-Amidoalizarin; Alizarin-

granat R. α-Amidoalizarin; Alizarinblau (Prud'homme, Bl. **1877**. 2. 62; Brunck, B. **11**. 522; Gräbe, B. **11**. 1646; **12**. 1416; A. **201**. 333; Brunck und Gräbe, B. **15**. 1783; Bad. Anilin- u. Sodafabr., D. R. P. 17695. 23008), Dioxyanthrachinonchinolin der Konstitution

$$C_6H_4{<}{}^{CO}_{CO}{>}C_6H(OH)_2(C_3H_3N)$$

welches man aus β-Nitroalizarin durch Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure oder durch Einwirkung von Glycerin und Schwefelsäure auf β-Amidoalizarin in Gegenwart eines Oxydationsmittels erhält; Alizarinblau S ist die lösliche Natriumbisulfitverbindung desselben, Alizaringrün S das isomere Derivat aus dem α-Nitroalizarin.

Von den anderen Oxyanthrachinonen besitzen Farbstoffeigenschaften:

Anthracenbraun (Anthragallol), das 4:5:6-Trioxyanthrachinon, welches aus Gallussäure durch Erhitzen mit Benzoësäure und Schwefelsäure oder mit Phtalsäureanhydrid und Zinkchlorid entsteht; Purpurin (Alizarin Nr. 6) (de Lalande, B. **7**. 1545; **9**. 644; Diehl, B. **11**. 184; v. Perger, J. pr. **18**. 184; Baeyer und Caro, B. **8**. 152; Noah, B. **19**. 333), 3:4:6-Trioxyanthrachinon, ist auch im Krapp enthalten und wird durch Oxydation von Alizarin in schwefelsaurer Lösung mit Braunstein oder Arsensäure dargestellt; Alizarin mit Gelbstich (Alizarin für Roth), enthaltend zwei Trioxyanthrachinone, das Iso- oder Anthrapurpurin (Perkin, J. **1873**. 450; B. **6**. 149; Auerbach, J. **1874**. 488; Caro, B. **9**. 682)

$$^{(5)}HO\,.\,C_6H_3{<}{}^{\overset{(2)}{CO}}_{\underset{(1)}{CO}}{>}C_6H_2{<}{}^{OH^{(5)}}_{OH^{(6)}}$$

und Flavopurpurin (Schunck und Römer, B. **9**. 678; **10**. 1821; Jellinek, B. **21**. 2524)

$$^{(4)}HO\,.\,C_6H_3{<}{}^{\overset{(2)}{CO}}_{\underset{(1)}{CO}}{>}C_6H_2{<}{}^{OH^{(5)}}_{OH^{(6)}},$$

die in analoger Weise wie Alizarin aus Anthrachinonmonosulfosäure durch einen Schmelzprozess (v. Perger, J. pr. **8**. 159; R. E. Schmidt, ebenda **43**. 232) aus der β- resp. α-Anthrachinondisulfosäure hergestellt werden und im Allgemeinen mehr gelbstichige Färbungen geben. Sie sind im Handel als 20%ige Pasten, meist Gemische der beiden Purpurine in verschiedenen Verhältnissen und unter verschiedenen Bezeichnungen.

Alizarinbordeaux (Gräbe, B. **23**. 3739; R. E. Schmidt, J. pr. **43**. 237; Gattermann, ebenda 246; Ch.-Z. **1891**. 150; Farbenfabr.

vorm. F. Bayer & Co, D. R. P. 60855. 62531. 63692. 63693. 67061. 67063. 69013. 63393), ein Tetraoxyanthrachinon

$$\begin{matrix}{}^{(3)}HO\\{}^{(6)}HO\end{matrix}\!>C_6H_2<\!\begin{matrix}CO^{(2)}\\CO^{(1)}\end{matrix}\!>C_6H_2<\!\begin{matrix}OH^{(3)}\\OH^{(4)}\end{matrix},$$

ist identisch mit dem Chinalizarin (Liebermann und Wense, B. 20. 862), aus Hemipinsäure und Hydrochinon und wird durch mehrtägige Behandlung von Alizarin mit rauchender Schwefelsäure und Zersetzung des entstandenen Schwefelsäureesters

$$(OH)_2\,.\,C_6H_2<\!\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>C_6H_2<\!\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!>SO_2$$

mit Säure oder Alkali erhalten; es giebt mit Thonerdebeizen Bordeauxtöne, mit Chrombeizen schwarzblaue Färbungen. Aehnliche, zum Theil unter einander identische Farbstoffe entstehen durch die gleiche Reaktion aus anderen, auch an sich nicht färbenden Oxyanthrachinonen, wie dem Chinizarin, Xanthopurpurin, Anthrarufin, Oxyflavopurpurin, Oxyanthrapurpurin, Rufigallussäure, Erythrooxyanthrachinon, Oxychrysazin (Oxyanthrarufin), dem Pentaoxyanthrachinon aus s-Dioxybenzoësäure und Gallussäure. Durch Sulfurirung werden sie alle in wasserlösliche Form gebracht.

Alizarincyanin R (R. E. Schmidt, a. a. O.; Gattermann, a. a. O.; Farbenfabr. vorm. F. Bayer & Co., D. R. P. 62018. 62504. 62505. 62506. 66153. 68113. 68114.68123. 69842. 69933. 69934). ein Pentaoxyanthrachinon $\begin{matrix}{}^{(4)}HO\\{}^{(6)}HO\end{matrix}\!>C_6H_2<\!\begin{matrix}CO^{(2)}\\CO^{(1)}\end{matrix}\!>C_6H\begin{matrix}\diagup OH^{(3)}\\ -OH^{(4)}\\ \diagdown OH^{(6)}\end{matrix}$, entsteht durch Oxydation von Alizarin- oder Purpurinbordeaux in schwefelsaurer Lösung mit Braunstein oder Arsensäure und giebt auf Thonerdebeizen violette, auf Chrombeizen blaue Färbungen. Entsprechende Cyanine geben bei gleicher Behandlung auch Flavo- und Anthrapurpurin, Anthrachryson, Oxyanthra- und Oxyflavopurpurin, Anthra- und iso-Anthraflavinsäure und Anthrarufin. Man gelangt so neben Penta- zu Hexaoxyanthrachinonen, die auch direkt durch rauchende Schwefelsäure aus den Bordeaux' von Alizarin, Chinizarin, Trioxyanthrachinonen, sowie chlorirtem und bromirtem Anthracen dargestellt werden können (Farbenfabr. vorm. F. Bayer & Co., D. R. P. 64418. 65182. 65375. 65453. 68775. 69388. 69855) und ebenfalls wasserlösliche Sulfosäuren bilden.

Alizarincyanin G ist das Prototyp einer Klasse stickstoffhaltiger Farbstoffe (R. E. Schmidt, a. a. O.; Gattermann, a. a. O.; Farbenfabr. vorm. F. Bayer & Co., D. R. P. 61919. 65650. 66917. 62019. 64876. 65569. 68112), die entstehen, wenn die als Zwischenprodukte bei der Darstellung der Bordeaux' auftretenden Schwefelsäureester mit Ammoniak (statt Natronlauge oder Säure) zerlegt oder die entsprechenden Zwischenprodukte von der Oxydation der Bordeaux' zu Cyaninen mit Ammoniak behandelt oder die nach der ersteren Methode sich bildenden Farbstoffe mit Braunstein oder Arsensäure in schwefelsaurer Lösung höher oxydirt werden. Sie geben blauere resp. grünere

Töne als die ursprünglichen Verbindungen, und bilden gleich ihren Sulfosäuren werthvolle Wollfarbstoffe. Auch durch direkte Behandlung der Polyoxyanthrachinonfarbstoffe mit Ammoniakflüssigkeit erhält man ähnliche Farbstoffe, in denen die OH-Gruppen zum Theil durch NH_2 ersetzt zu sein scheinen (Farbenfabr. vorm. F. Bayer & Co., D. R. P. 72204).

Auch aus dem Alizarinblau sind auf dem gleichen Wege durch Oxydation vermittelst starker Schwefelsäure hydroxylreiche Farbstoffe (Gräbe, B. **23**. 3739; Gräbe und Philips, B. **24**. 2297; A. **276**. 21; Ch.-Z. **1893**. 2; Schmidt und Gattermann, J. pr. **44**. 103; Bad. Anilin- u. Sodafabr., D. R. P. 46654. 47252; Farbenfabr. vorm. F. Bayer & Co., D. R. P. 58480) dargestellt worden. Je nach der Höhe der angewandten Temperatur gelangt man so zu: Alizarinblaugrün, der Monooxyalizarinblaumonosulfosäure (Trioxyanthrachinonchinolinsulfosäure); Alizaringrün, welches der Hauptmenge nach eine — durch andere Stellung der Sulfogruppe — isomere Sulfosäure des gleichen Monooxyalizarinblaus ist; Alizarinindigblau, im Wesentlichen Trioxyalizarinblau, daneben die Sulfosäure eines Dioxyalizarinblaus enthaltend, welches als das „Alizarinblau des Alizarinbordeaux'“ aus dem Amidoderivat des letzteren mit Schwefelsäure und Glycerin hergestellt werden kann.

Unter dem Namen Anthracenblau (Bad. Anilin- u. Sodafabr., D. R. P. 67102. 71435. 72685. 76262. 76941. 88083) gehen — wahrscheinlich aus Penta- und Hexaoxyanthrachinon bestehende — Farbstoffe, die in analoger Weise wie die vorgenannten durch Behandlung des Dinitroanthrachinons mit rauchender und konz. Schwefelsäure erhalten sind.

5. Indigofarbstoffe [1]).

Für diese Farbstoffklasse ist die Atomgruppe $R<^{CO}_{N}>C=$, ein o-Chromophor [2]), charakteristisch. Der Hauptrepräsentant, das in der Indigopflanze natürlich gebildete Indigoblau, enthält dieselbe zweimal und ist konstituirt $C_6H_4<^{CO}_{NH}>C : C<^{CO}_{NH}>C_6H_4$. Nachdem, hauptsächlich durch A. v. Baeyer's Arbeiten, die Konstitution des natürlichen

---

[1]) Erdmann, J. pr. **24**. 11; Fritzsche, A. **44**. 290; Dumas, A. **48**. 257; Emmerling und Engler, B. **3**. 885; Engler, B. **28**. 309; Engler und Dorant, B. **28**. 2497; Nencki, B. **8**. 727; Baeyer und Emmerling, B. **3**. 514; Baeyer, B. **11**. 1296; **12**. 456; **13**. 2257; **14**. 1741; **15**. 50. 775; **16**. 2188; Baeyer und Drewsen, B. **15**. 2856; Baeyer und Bloem, B. **17**. 963; P. Meyer, B. **16**. 2261; Gevekoht, A. **221**. 330; Baeyer, D.R.P. 11857. 11858. 12601; Bad. Anilin- u. Sodafabrik, D.R.P. 14997. 15516. 17656. 19266. 19768. 20255. 21592. 23785. 54626 (Heumann). 58276. 61711. 61712. 63309. 63310. 68372. 56273. 73687. 85494; Flimm, B. **23**. 57; Heumann, ebenda 3043. 3431; **24**. 977; Ch.-Z. **1891**. 473; Biedermann und Lepetit, B. **23**. 3289; Lederer, J. pr. **42**. 385. 565; **43**. 306; Heymann, B. **24**. 1476. 3066; Knietsch, ebenda 2086; Farbenfabrik vorm. Bayer & Co., D. R. P. 63218; Wichelhaus, D. R. P. 69636; A.-G. f. Anilinfabr., D. R. P. 79409; Fränkel und Spiro, D. R. P. 83056.

[2]) Der Indigofarbstoff, der keine salzbildende Gruppe enthält, ermangelt auch der Affinität zur Textilfaser, muss daher durch den Prozess der Küpenfärbung auf derselben unlöslich niedergeschlagen werden.

Produkts klargelegt war, fand man die verschiedensten Wege zu seiner künstlichen Herstellung, von denen die wichtigsten sind:

1. Reduktion von o-Nitrophenylpropiolsäure (v. Baeyer):

$$2\,C_6H_4<^{C\,:\,C\,.\,CO_2H}_{NO_2} + 2\,H_2 = C_6H_4<^{CO}_{NH}>C : C<^{CO}_{NH}>C_6H_4 + 2\,CO_2 + 2\,H_2O.$$

o-Nitrophenylpropiolsäure — Indigoblau

Als Reduktionsmittel dient alkalische Traubenzuckerlösung oder Natriumxanthogenat. Durch Aufdrucken des letzteren zusammen mit o-nitrophenylpropiolsaurem Kalium kann man den Farbstoff direkt auf der Faser erzeugen.

2. Einwirkung von o-Nitrobenzaldehyd auf Aceton (Acetaldehyd. Benztraubensäure) unter Zusatz von Alkalien (v. Baeyer). Dabei entsteht o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon $NO_2\,.\,C_6H_4\,.\,CHOH\,.\,CH_2\,.\,CO\,.\,CH_3$ resp. o-Nitrophenylmilchsäurealdehyd $NO_2\,.\,C_6H_4\,.\,CHOH\,.\,CH_2\,.\,COH$ oder o-Nitrocinnamylameisensäure $NO_2\,.\,C_6H_4\,.\,CH : CH\,.\,CO\,.\,CO_2H$, welche Verbindungen sämmtlich durch verdünnte Alkalien in Indigoblau übergeführt werden. Unter dem Namen Indigosalz ist die Natriumbisulfitverbindung des o-Nitrophenylmilchsäuremethylketons in den Handel gekommen.

3. Schmelzen von Monobromacetanilid mit Kalihydrat (Flimm). Es entsteht wahrscheinlich erst Indoxyl $C_6H_4<^{COH}_{NH}>CH$ oder ps-Indoxyl $C_6H_4<^{CO}_{NH}>CH_2$, welches durch Oxydation, durch den Sauerstoff der Luft oder zugesetztes Eisenchlorid, in Indigo übergeht.

4. Schmelzen von Phenylglycocoll (aus Monochloressigsäure und Anilin) mit Aetzkali unter Luftabschluss und Einleiten von Luft in die Lösung der Schmelze (Heumann, Biedermann und Lepetit). Dabei hat man folgenden Reaktionsverlauf anzunehmen:

$$C_6H_5\,.\,NH\,.\,CH_2.CO_2H = C_6H_4<^{CO}_{NH}>CH_2 + H_2O.$$

Phenylglycocoll — ps-Indoxyl

$$2\,C_6H_4<^{CO}_{NH}>CH_2 + 2\,O = C_6H_4<^{CO}_{NH}>C : C<^{CO}_{NH}>C_6H_4 + 2\,H_2O.$$

ps-Indoxyl — Indigoblau

Statt des Phenylglycocolls kann auch seine o-Karbonsäure (das Anthranilsäureglycocoll), Methylanthranilsäure oder Aethylendianthranilsäure verwandt werden. Benutzung von Tolyl-, Xylylglycocoll oder alkylirten, Phenyl- (Tolyl- etc.) Glycocollen führt zu homologen Indigoblaus von meist mehr grüner Nuance. Geht man von Naphtylglycinen oder deren Komponenten (α- resp. β-Naphtylamin mit Natriumacetat und Chloressigsäure) aus, so entstehen bläulichgrüne bis grüne Naphtylindigos (Wichelhaus).

Die Indoxyl-o-carbonsäure, welche aus Anthranilsäureglycocoll durch Erhitzen mit Alkalien auf 200° erhalten wird, ist als Indophor

im Handel. Dasselbe wird auf der Faser durch Oxydation in Indigo übergeführt.

5. Eintragen von Phenylglycocoll in rauchende Schwefelsäure (70% Anhydrid enthaltend) bei niedriger Temperatur und nachträglicher Oxydation lässt in entsprechender Weise gleich die Indigosulfosäure (Indigokarmin) entstehen (Heymann, Knietsch).

6. Nitroso- oder Chinonoxim-Farbstoffe

enthalten die Atomgruppe $\begin{matrix}-O\\-N\end{matrix}\!\!\geq_{OH}$, welche durch Ersatz eines Sauerstoffatoms in einem o-Chinon durch die Oximidogruppe entstanden zu denken ist. Die Farbstoffe entstehen durch die Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenole und dienen zur Erzeugung hauptsächlich grüner Färbungen auf metallischen Beizen.

Solche Farbstoffe sind: Solidgrün (Echtgrün), Dinitrosoresorcin (Dichinoyldioxim); Naphtolgrün B, das Natriumeisenoxydulsalz der 1,2-Nitroso-β-naphtol-6-sulfosäure; Gambin R und Y (Elsassergrün J), β-Nitroso-α-naphtol und α-Nitroso-β-naphtol, die durch rothe bis mahagonibraune Cobaltlacke ausgezeichnet sind; Dioxin, das aus 2,7-Dioxynaphtalin entstehende β-Oxy-α-nitroso-β-naphtol. Auch die Nitrosoderivate von 1,8-, 2,8- und 2,6-Dioxynaphtalin sind Farbstöffe und färben braun bis schwarz auf Eisen- und Chrombeizen.

7. Chinonimidfarbstoffe.

Die Glieder dieser in mehrere Gruppen zerfallenden Farbstoffklasse leiten sich von Chinonimid resp. dem Chinondiimid eines o- oder p-Chinons der Benzol- resp. Naphtalinreihe ab; die in ihnen enthaltenen chromophoren Gruppen sind daher $O{=}R{=}N{-}R'$ oder $-N{=}R{=}N{-}R'$ zu schreiben.

A. Indophenole und Indamine (Nietzki, B. **10**. 1157; **16**. 464; Witt, B. **12**. 931; Köchlin und Witt, D. R. P. 15915; Bindschedler, B. **13**. 207; **16**. 865; Möhlau, B. **16**. 2845), die Abkömmlinge von p-Chinonen und zugleich Derivate des Diphenylamins (Phenylnaphtylamins), entsprechen dem Schema $O{=}R{=}NR''{-}NR_2'''$ und $NH{=}R{=}NR''{-}NR_2'''$. Sie entstehen durch gemeinsame Oxydation eines p-Diamins und eines Phenols oder Amins mit unbesetzter p-Stellung oder durch Einwirkung eines p-Nitrosamins auf ein solches Phenol oder Amin. Die so entstehenden Verbindungen Phenolblau $O:C_6H_4:N.C_6H_4.N.(CH_3)_2$, Indamin (Phenylenblau) $ClNH_2:C_6H_4:N.C_6H_4.NH_2$, Tetramethylindamin (Bindschedler's Grün) $Cl.(CH_3)_2.N:C_6H_4:N.C_6H_4.N(CH_3)_2$, Toluylenblau

$$(CH_3)_2.N.C_6H_4.N:C_7H_4\begin{matrix}/CH_3\\-NH_2\\ \;NH_2Cl\end{matrix}$$

sind wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit als Farbstoffe nicht in Verwendung und nur als Ausgangssubstanzen für die Herstellung von Farbstoffen der folgenden Gruppen von Bedeutung.

Als Farbstoff dient nur Indophenol (Naphtolblau) $O : C_{10}H_6 . N . C_6H_4 . N(CH_3)_2$, das durch gemeinsame Oxydation gleicher Moleküle p-Amidodimethylanilin und α-Naphtol dargestellt wird. Die Existenz einer beständigen Leukoverbindung ermöglicht die Anwendung des Indophenols in der Küpenfärberei neben oder an Stelle von Indigoblau.

B. Oxazone und Oxazine (Möhlau, B. 25. 1055; Nietzki und Bossi, ebenda 2994). Durch den Eintritt eines Sauerstoffatoms zwischen die beiden Kohlenwasserstoffreste, in beiden zu den schon vorhandenen Stickstoffatomen die o-Stellung einnehmend, wird aus einem Indophenol ein Oxazon, aus einem Indamin ein Oxazin. Alle diese Farbstoffe enthalten demnach den Kern des Phenoxazins

$$C_6H_4 < \overset{(1)}{NH} \underset{(2)}{O} > C_6H_4 .$$

Sie entstehen durch Einwirkung von Nitrosoverbindungen tertiärer Amine, von Nitrosophenolen oder entsprechenden Chinonchlorimiden auf Phenole, Phenolkarbonsäuren und Amide.

a) Oxazone (Weselsky, A. 162. 273; Nietzki, Dietze und Mäckler, B. 22. 3020). Resorcinblau (fluorescirendes Blau), das Ammoniumsalz des Tetrabromresorufins. Zu seiner Darstellung bromirt man Resorufin:

$$^{(4)}O : C_6H_3 < \overset{(1)}{N} \underset{(2)}{O} > C_6H_3 . OH^{(5)},$$

welches durch Erhitzen von Resorcin mit salpetrige Säure haltender Schwefelsäure oder einer Lösung von Nitrosoresorcin und Resorcin in schwefelsaurer Lösung erhalten wird.

b) Oxazine sind: Azurin

$$Cl(CH_3)_2 . N : C_6H_3 < \overset{N}{O} > C_6H_2 < \begin{matrix} OH \\ CO_2H \end{matrix}$$

aus Nitrosodimethylanilinchlorhydrat und s-Dioxybenzoësäure; Gallocyanin (Solidviolett) aus Nitrosodimethylanilinchlorhydrat und Gallussäure (oder Tannin); Prune, der Methylester des vorigen; Delphinblau, die Sulfosäure der durch Behandlung von Gallocyanin mit Anilin unter Ersatz der CO_2H-Gruppe durch den $C_6H_5 . NH$-Rest entstehenden Verbindung; Gallaminblau und Gallusblau (Tanninindigo), Analoga des Gallocyanins, unter Verwendung von Gallaminsäure resp. Gallanilid oder Gallo-p-toluid hergestellt; Neublau (Meldola's Blau, Naphtylenblau, Baumwollblau, Echtblau, Naphtolviolett)

$$Cl(CH_3)_2\underset{(4)}{N} : C_6H_3 < \overset{(1)}{N} \underset{(2)}{O} > C_{10}H_6$$

aus Nitrosodimethylanilinchlorhydrat und β-Naphtol; Muscarin, das aus 2,7-Dioxynaphtalin hergestellte Oxyderivat des vorigen; Cyanamin,

ein Einwirkungsprodukt von alkoholischer Kalilauge auf Neublau (auch aus diesem mit p-Amidodimethylanilin entstehend) und wahrscheinlich nach der Formel

$$Cl(CH_3)_2N : C_6H_4\langle{}^{N}_{O}\rangle C_{10}H_5 . N : C_6H_4 : N(CH_3)_2Cl$$

zusammengesetzt, mithin zugleich ein Oxazin und Indamin; Nilblau, ein amidirtes Neublau aus Nitrosodimethyl-m-Amidophenol und β-Naphtylamin, als Nilblau BB unter Mitwirkung von benzylirtem β-Naphtylamin dargestellt; Capriblau, das alkylirte Analogon der Benzolreihe, aus Nitrosodimethylanilinchlorhydrat und Dialkyl-m-Amidophenol (-kresol) mit der Konstitution

$$Cl(CH_3)_2N : C_6H_4\langle{}^{N}_{O}\rangle C_6H_3 . NR_2.$$

C. **Thiazine** sind die durch Eintritt eines Schwefelatoms an Stelle des bindenden Sauerstoffatoms in den Oxazinen aus diesen entstehenden Analoga derselben und daher als Abkömmlinge des Phenthiazins (Thiodiphenylamins)

$$C_6H_4 < {}^{\overset{(1)}{NH}}_{\underset{(2)}{S}} > C_6H_4$$

zu betrachten. Der einfachste Repräsentant der Klasse ist Lauth's Violett (Thionin)

$$\underset{(4)}{HN} : C_6H_4\langle{}^{\overset{(1)}{N}}_{\underset{(2)}{S}}\rangle \underset{(4)}{C_6H_4} . NH_2,$$

welches durch Oxydation von p-Phenylendiamin in saurer Lösung durch Eisenchlorid in Gegenwart von Schwefelwasserstoff entsteht, jedoch nicht mehr in Gebrauch ist. Von alleiniger Bedeutung in dieser Klasse ist das Methylenblau (Aethylenblau, Phenylenblau) (Bad. Anilin- u. Sodafabr. [Caro], D. R. P. 1886. [Bernthsen] 45839. 47374; Mühlhäuser, D. **262**. 371; Bernthsen, A. **230**. 73; **251**. 1; B. **16**. 1025. 2896; **17**. 611. 2854; **25**. 3128. 3366; Oehler [Hepp], D. R. P. 24125; Farbw. vorm. Meister, Lucius u. Brüning [Ullrich, Roth], D. R. P. 38573. 39757. 46805; Cassella & Co. D. R. P. 68141) mit seinen Analogen. Dasselbe ist ein vierfach alkylirtes Lauth's Violett und wird dargestellt:

1. Durch Oxydation von p-Amidodimethylanilin (aus Nitrosodimethylanilin) mit Eisenchlorid in Gegenwart von Schwefelwasserstoff (Caro).

2. Durch Behandlung in konz. Schwefelsäure gelösten Nitrosodimethylanilins mit Schwefelwasserstoff (oder Schwefelzink), wodurch Reduktion und Schwefelung zugleich bewirkt werden, und Oxydation des entstandenen Leukomethylenblaus mit Eisenchlorid (Hepp).

3. Darstellung der p-Amidodimethylanilinthiosulfonsäure

$$^{(1)}(CH_3)_2N . C_6H_3 < {}^{NH_2^{(4)}}_{SSO_3H^{(3)}}$$

durch Oxydation von p-Amidodimethylanilin in Gegenwart von Natriumthiosulfat oder Behandlung des rothen Oxydationsproduktes der genannten Base $NH : C_6H_4 : N(CH_3)_2Cl$ (Wurster, B. 12. 2071) mit unterschwefliger Säure und

a) Oxydation von 1 Mol. Thiosulfonsäure zusammen mit 1 Mol. Dimethylanilin durch Chromat zu dem Indamin

$$(CH_3)_2N : C_6H_4 : N . C_6H_3<^{N(CH_3)_2}_{S . SO_3}.$$

Spaltung derselben durch Kochen:

$$(CH_3)_2N : C_6H_4 : N . C_6H_3<^{N(CH_3)_2}_{S . SO_3} + H_2O = H_2SO_4$$

$$+ (CH_3)_2N . C_6H_3<^{NH}_{S}>C_6H_3 . N(CH_3)_2$$

Leukomethylenblau

und Oxydation der Leukobase und Abscheidung des Farbstoffs wie oben (Ullrich, Roth).

b) Reduktion der Thiosulfonsäure zum Amidodimethylanilinmercaptan

$$(CH_3)_2N . C_6H_3<^{NH_2}_{SH}$$

oder Spaltung derselben zum entsprechenden Bisulfid und Oxydation von 1 Mol. einer der beiden Verbindungen mit 1 Mol. Dimethylanilin durch Chromat zum Indaminsulfid

$$(CH_3)_2N:C_6H_3\langle^{N}_{S}\rangle C_6H_4 . N(CH_3)_2 . HCl,$$

welches bei längerem Stehen oder Kochen seiner Lösung in Leukomethylenblau und Methylenblau

$$Cl(CH_3)_2N : C_6H_4\langle^{N}_{S}>C_6H_3 . N(CH_3)_2$$

übergeht (Bernthsen).

Die letzteren beiden Darstellungsmethoden haben den Vorzug der Billigkeit, weil sie die Hälfte des p-Amidodimethylanilins durch Dimethylanilin zu ersetzen gestatten.

Der Farbstoff kommt als Zinkdoppelchlorid in den Handel.

Das nach der Methode 2 erhaltene Produkt, welches als Aethylenblau geht, enthält neben dem reinen Methylenblau mehr rothstichige Farbstoffe („Methylenazur"). Methylengrün ist Nitromethylenblau. Thiokarmin, ein aus Methyl-(Aethyl-)benzylanilinsulfosäure dargestellter, Neumethylenblau N, ein vom Nitrosomonomethyl-o-toluidin ausgehender Methylenblaufarbstoff. Naphtalinhaltige Thionine werden durch gemeinschaftliche Oxydation der Sulfobenzyläthyl-p-phenylendiaminthiosulfonsäure mit Naphtylamin, Naphtol, Naphtochinon und -hydrochinon sowie deren Karbon- und Sulfosäuren erhalten. Solche Naphtalinmethylenblaus sind z. B. die Brillantalizarincyanine (D. R. P. 83046. 83269. 83967. 83970. 84232. 84233. 84849).

D. Azinfarbstoffe (Nietzki, B. **19**. 3017. 3163; — und Otto, B. **21**. 1590. 1598; — und Hasterlick, B. **24**. 1337; — und Rehe, B. **25**. 3005; Witt, B. **18**. 1119; **19**. 441. 914. 2791. 3121; **20**. 571. 577. 1183; Liebermann und Witt, ebenda 2442; Witt, B. **21**. 719. 2418; Bernthsen, B. **19**. 2690; **20**. 188; — und Schweitzer, B. **19**. 2604; O. Fischer und Hepp, B. **22**. 355; **23**. 841. 2787; **26**. 1655; Kehrmann, B. **23**. 2446; — und Messinger, B. **24**. 584. 1239. 1874. 2167; Körner und Schraube, Ch.-Z. **1893**. 305) sind Abkömmlinge des o-Chinondiimids. Durch Verkettung der beiden Stickstoffatome mit einem zweiten aromatischen Kohlenstoffkern entsteht die chromophore Gruppe

$$R\langle \overset{N}{\underset{N}{|}} \rangle R \text{ oder } R \begin{matrix} N \\ N \end{matrix} > R.$$

Der ganzen Farbstoffklasse liegt zu Grunde das Phenazin

$$C_6H_4\langle \overset{N}{\underset{N}{|}} \rangle C_6H_4 \text{ oder } C_6H_4 \begin{matrix} N \\ N \end{matrix} > C_6H_4,$$

dessen Analogie mit dem Anthracen

$$C_6H_4\langle \overset{CH}{\underset{CH}{|}} \rangle C_6H_4 \text{ und Acridin } C_6H_4\langle \overset{CH}{\underset{N}{|}} \rangle C_6H_4$$

besonders bei der ersteren Formulirung klar hervortritt. Der Eintritt salzbildender Amidogruppen in die Phenazinderivate wandelt sie in Farbstoffe um, die entweder Azinverbindungen (Eurhodine) oder Azoniumverbindungen (Safranine) sind.

a) Eurhodine sind: Neutralviolett, as-Dimethyldiamidophenazin

$$\underset{(4)}{(CH_3)_2N} \cdot C_6H_3\langle \overset{\overset{(1)}{N}}{\underset{\underset{(2)}{N}}{|}} \rangle C_6H_3 \cdot \underset{(4)}{NH_2},$$

aus gleichen Mol. Nitrosodimethylanilinchlorhydrat und m-Phenylendiamin bei längerem Kochen der wässerigen Lösung unter Luftdurchleiten durch Oxydation des zunächst entstehenden Indamins entstehend. Neutralroth (Toluylenroth), das analoge Produkt aus m-Toluylendiamin.

b) Safranine (Perkin, Proc. R. Soc. **35**. 374; Hofmann und Geyger, B. **5**. 526; Nietzki, B. **10**. 668; **16**. 465; **17**. 226; **19**. 3017. 3165; **29**. 1442; — und Otto, B. **21**. 1590; Bindschedler, B. **13**. 207; **16**. 864; Bernthsen, B. **19**. 2690; — und Schweitzer, ebenda 2604; A. **236**. 332; Witt, B. **10**. 873; **12**. 939; **19**. 3121; **21**. 719; Andresen, B. **19**. 2212). Diese wahrscheinlich nach dem Schema

$$R_2N \cdot R\langle \overset{N}{\underset{\underset{R}{|}}{N-Cl}} \rangle R \cdot NR_2 \text{ oder } ClR_2N : R\langle \overset{N}{\underset{\underset{R}{|}}{N}} \rangle R \cdot NR_2$$

konstituirten Farbstoffe entstehen aus der Vereinigung eines Indamins mit noch einem primären Monamin. Man erhält sie durch Erhitzen eines Indamins mit einem primären Amin, durch gemeinsame Oxydation eines p-Diamidodiphenylamins oder einer analogen Verbindung mit einer primären Base, durch gemeinsame Oxydation eines p-Diamins mit 2 Mol. von Basen, wovon eine primär sein muss, und durch die Einwirkung von Aminen auf Amidoazokörper, die dabei in p-Diamin und Monamin zerfallen.

Solche Farbstoffe sind: Phenosafranin, durch Oxydation von 1 Mol. p-Phenylendiamin mit 2 Mol. Anilin durch Kaliumbichromat oder Braunstein und Essigsäure dargestellt, wahrscheinlich konstituirt

$$\underset{(4)}{NH_2} . C_6H_3 \left\langle \begin{array}{c} \overset{(2)}{N} \\ | \\ \underset{(1)}{N} \\ Cl \diagup \diagdown C_6H_5 \end{array} \right\rangle C_6H_3 . NH_2$$

und rothe Färbungen gebend; Safranin, der älteste Farbstoff dieser Klasse, wurde ursprünglich durch Oxydation von Perkin's Mauveïn erhalten oder durch Umwandlung der an o-Toluidin reichen Fuchsinéchappés in Amidoazotoluol, Reduktion desselben und Oxydation unter Zusatz von Anilin, o- oder p-Toluidin und pflegt daher ein Gemisch der Chlorhydrate verschiedener Tolu- und Phenotolusafranine zu bilden. Jetzt oxydirt man zu seiner Herstellung gleiche Mol. von p-Toluylendiamin, Anilin und o-Toluidin; es färbt ebenfalls roth. Methylenviolett (Giroflé), ein höheres Homologes aus Nitrosodimethylanilinchlorhydrat und einem Gemisch der Chlorhydrate von m- und p-Xylidin. Die Rhoduline sind Azinfarbstoffe aus Amidotolylphenylamin und seinen Homologen mit p-Nitrosoderivaten secundärer und tertiärer Basen. Echtschwarz, aus Nitrosodimethylanilinchlorhydrat und m-Oxydiphenylamin (und dessen Homologen) scheint zugleich Oxazin und Safranin mit der Konstitution

$$\begin{array}{c} Cl \\ (CH_3)_2 \end{array} \!\! > \underset{(4)}{N} : C_6H_3 \left\langle \begin{array}{c} \overset{(1)}{N} \\ \underset{(2)}{O} \end{array} \right\rangle C_6H_2 \left\langle \begin{array}{c} \overset{(5)}{N} \\ | \\ \underset{(4)}{N} \\ Cl \diagup \diagdown C_6H_5 \end{array} \right\rangle C_6H_3 . \underset{(2)}{N(CH_3)_2}$$

zu sein. Eine Kombination von Diazosafranin mit β-Naphtol ist das blaue Indoïn.

E. Induline (Caro und Dale, D. **159**. 465; Hofmann und Geyger, B. 5. 472; Caro, Art. „Indulin" in Fehling's Neuem Handwörterbuch der Chemie 3. 789; Witt und Thomas, Soc. ch. J. 2. 112; Witt, B. **20**. 1538. 2659. 112; O. Fischer und Hepp, B. **20**. 2479; **21**. 676. 2617; **23**. 838; **25**. 2731; A. **256**. 233; **262**. 237; **266**. 249; **272**. 306; **286**. 187) sind Derivate des p-Chinonimids mit dem Chromophor

$$\underset{(4)}{HN} : R_1 \left\langle \begin{array}{c} \overset{(1)}{N} \\ \underset{\underset{R}{(2)}}{N} \end{array} \right\rangle R_2 .$$

Je nachdem an Stelle von R_1 und R_2 der Benzol- oder der Naphtalinrest sich befindet, zerfällt die Farbstoffgruppe in vier Unterabtheilungen mit folgenden Grundtypen:

Benzolinduline

Rosinduline

i-Rosinduline

Naphtinduline

Durch Ersatz der NH-Gruppe durch ein Sauerstoffatom, also Umwandlung des Chinondiimidderivats in ein solches des Chinonimids, entstehen aus den Indulinen die entsprechenden Indone. Die Induline, welche Produkte mehr oder weniger weitgehender Oxydation des Anilins und seiner Homologen und Analogen mit unbesetzter p-Stelle sind, entstehen besonders durch Erhitzen der Amidoazo-(Azo- und Nitro-)verbindungen mit den Aminen und ihren Chlorhydraten. Als Zwischenprodukte treten dabei auf das Azophenin

$C_6H_5 . NH$ — $=N . C_6H_5$ — $NH . C_6H_5$ — $\|N . C_6H_5$

in der Benzol- und das Anilidonaphtochinonanil

$—N . C_6H_5$ — $NH . C_6H_5$ — $\|O$

in der Naphtalinreihe. Der Färbung nach sind die Benzolinduline violett bis blau, die Naphtinduline roth.

Das wichtigste Benzolindulin ist das Echtblau (Indulin spritlöslich, Coupier's Blau, Nigrosin spritlöslich) (Roberts, Dale & Co. [J. Dale und H. Caro], E. P. 3307 von 1863; Caro und Dale, D. 159. 465; Martius und Griess, Z. 1866. 136; Städeler, D. 177. 395; Hofmann und Geyger, B. 5. 472; Thomas und Witt,

D. R. P. 17340; v. Dechend und Wichelhaus, B. 8. 1609; Fischer und Hepp a. a. O.), das Produkt der Erhitzung von Amidoazobenzol mit Anilinchlorhydrat (Nitrobenzol mit Anilin, Anilinchlorhydrat und Eisen oder Kupfer oder von Nitrophenol mit Anilin und Anilinchlorhydrat). Es enthält in Form des Chlorhydrats das einfachste Indulin

$$\overset{(4)}{HN} : C_6H_3\langle\begin{matrix}\overset{(1)}{N} \\ \underset{(2)}{N}\end{matrix}\rangle C_6H_4 \quad -C_6H_5$$

$C_{18}H_{13}N_3$, sowie die — blaueren — Marken Indulin 3 B ($C_{30}H_{22}N_4$ Phenylamidophenylindulin) und Indulin 6 B ($C_{36}H_{27}N_5$ Anilidophenylamidophenylindulin), welche durch kürzeres oder längeres Erhitzen des einfachsten Indulins mit Anilin entstehen und von diesem neben der tieferen Farbe durch geringere Löslichkeit ausgezeichnet sind. Als Indophenin B kommt eine stark salzsauere anilinhaltige Paste vor. Um das in Wasser unlösliche Indulin zum Druck verwenden zu können, sind verschiedene Vorschläge gemacht worden, durch Zusatz gewisser organischer Substanzen es beim Dämpfen löslich zu machen und so zum Eindringen in die Faser zu befähigen. Als solche Lösungsmittel sind neben Milchsäure, Methyl- und Aethylweinsäure besonders Lävulinsäure (Druckblau, Lävulinblau) und die Essigester des Glycerins (Acetinblau) zu nennen. Indulin wasserlöslich (Echtblau, Nigrosin wasserlöslich) enthält die Sulfosäure der vorigen; p-Phenylenblau (Indamin), eine wasserlösliche Indulinbase, ist Amidophenylindulin

$$C_6H_5.\underset{(4)}{N} : C_6H_3\langle\begin{matrix}\overset{(1)}{N} \\ \underset{(2)}{N}\end{matrix}\rangle C_6H_4 \quad -C_6H_4.NH_2$$

und entsteht durch Schmelzen von Amidoazobenzolchlorhydrat oder von gewöhnlichem spritlöslichem Indulin mit p-Phenylendiamin und auch in der gewöhnlichen Indulinschmelze bei der Einhaltung gewisser Bedingungen (vergl. Fischesser, Bull. Mulh. 1891. 48); Toluylenblau, Amidotolylindulin, wird aus gewöhnlichem Spritindulin mit p-Toluylendiamin erhalten; Mauveïn (Phenomauveïn), das von Fischer und Hepp (B. 21. 2620; 26. 1194) auf verschiedenen Wegen synthetisch bereitet wurde und die Konstitution

$$\underset{(4)}{NH} : C_6H_3\langle\begin{matrix}\overset{(1)}{N} \\ \underset{(2)}{N}\end{matrix}\rangle C_6H_3.\underset{(1)}{NH}.C_6H_5 \quad C_6H_5\diagup$$

besitzt, scheint mit Perkin's, durch Oxydation von Anilin entstehendem ps-Mauveïn identisch zu sein (nach Nietzki [Chemie der organ. Farbstoffe] sind die Mauveïne Azinfarbstoffe und nicht Induline); Indazin M, aus Nitrosodimethylanilinchlorhydrat und Diphenyl-m-phenylendiamin, scheint ein Dimethylphenylmauveïn der Konstitution

$$(CH_3)_2 : N : C_6H_3\langle\begin{matrix}N \\ N\end{matrix}\rangle C_6H_3.NH.C_6H_5 \quad Cl- \quad \diagdown C_6H_5$$

zu sein.

Von Rosindulinen sind im Verkehr neben Rosindulin B und 2 B, welche einfache Induline dieser Gruppe und Rosindulin G und 2 G, die

Rosindone sein dürften, besonders das Azokarmin (Bad. Anilin- u. Sodafabrik, D. R. P. 45370; Schraube und Romig, B. 26. 575), welches die Disulfosäure des Phenylrosindulins

$$HN : C_{10}H_5 \langle {N \atop N} \rangle C_6H_4 \quad \backslash C_6H_5$$

enthält.

Zu den i-Rosindulinen zählt das Basler Blau

$${Cl \atop (CH_3)_2} \rangle N : C_6H_3 \langle {N \atop N} \rangle C_{10}H_5 . NH . C_6H_5 \quad \backslash C_6H_5$$

aus Nitrosodimethylanilinchlorhydrat und 2.7-Diphenylnaphtylendiamin, sowie das isomere Azingrün (aus 2.6-Diphenylnaphtylendiamin); Naphtinduline endlich sind das Naphtylviolett, welches eine Sulfosäure des Anilidophenylnaphtindulins

$$NH : C_{10}H_5 \langle {N \atop N} \rangle C_{10}H_5 . NH . C_6H_5 \quad \backslash C_6H_5$$

ist, das Naphtylblau, welches als Phenylderivat des vorigen sich von der Verbindung

$$C_6H_5 . N : C_{10}H_5 \langle {N \atop N} \rangle C_{10}H_5 . NH . C_6H_5 \quad \backslash C_6H_5$$

herleitet, und das Magdalaroth (Naphtalinroth, Naphtalinrosa), Amidonaphtylnaphtindulin

$$NH : C_{10}H_5 \langle {N \atop N} \rangle C_{10}H_5 . NH_2, \quad \backslash C_{10}H_7$$

welches analog dem Benzolindulin durch Schmelzen von salzsaurem α-Amidoazonaphtalin mit α-Naphtylamin dargestellt wird.

F. Fluorindine (Caro, Art. „Induline" in Fehling's Handwörterbuch; O. Fischer und Hepp, B. 23. 2789; 28. 293; Kehrmann, B. 27. 3348; 28. 1543; — und Bürgin, B. 29. 1246; Chem. Fabr. Bettenhausen, Marquart und Schulz, D. R. P. 78601) sind Diazine, die wahrscheinlich die Konstitution

$$R \langle {N \atop NH} \rangle R \langle {NH \atop N} \rangle R$$

besitzen, worin R Kohlenwasserstoffreste der Benzolreihe bedeutet. Dieselben entstehen als Zwischenprodukte bei der Indulinschmelze, beim Erhitzen von Azophenin, aus Diamidophenazin mit salzsauerem o-Phenylendiamin, bei der Einwirkung von Dichlorchinon oder Dioxychinon auf o-Diamine etc. und werden durch Erhitzen von o-Diaminen oder ihren Substitutionsprodukten für sich oder mit den durch Oxydation aus ihnen erhaltenen o-Diamidophenazinen unter Luftzutritt oder unter Zusatz oxydirender Mittel dargestellt.

8. Azofarbstoffe.

Durch Kopulirung von Diazoverbindungen der allgemeinen Form R—N : N—Cl mit Aminen oder Phenolen (resp. deren Sulfo- oder Karbonsäuren) entstehen Farbstoffe, die sich bei manchen Reaktionen wie Hydrazone von Chinonen oder Chinonimiden der Konstitution R . NH . N : R : O resp. R . NH . N : R : NH verhalten, der Regel nach aber als wahre Azoverbindungen mit der chromophoren Gruppe R . N : N : R zu betrachten sind. Durch den Eintritt mehrerer Azogruppen werden sie zu Dis-, Tris- etc.-Azofarbstoffen. Die Herstellung geschieht durchgehends durch Vereinigung der Komponenten in kalter wässeriger Lösung und Aussalzen des Farbstoffs mit Kochsalz.

Von der fast unübersehbaren Zahl dieser Verbindungen seien genannt:

A. Amidoazofarbstoffe. Chrysoidin, das Chlorhydrat des Diamidoazobenzols

$$C_6H_5 . N : \underset{(1)}{N} . C_6H_3 < {NH_2^{(2)} \atop NH_2^{(4)}} ;$$

Phenylenbraun (Bismarckbraun, Vesuvin), welches durch Vermischung verdünnter Lösungen von Natriumnitrit und m-Phenylendiaminchlorhydrat sich bildet und neben dem Chlorhydrat des Triamidoazobenzols

$$\underset{(3)}{NH_2} . C_6H_4 . \underset{(1)}{N} : \underset{(1)}{N} . C_6H_3 < {NH_2^{(2)} \atop NH_2^{(4)}}$$

der Hauptmenge nach das der Disazoverbindung $C_6H_4[N : N . C_6H_3(NH_2)_2]_2$ enthält; Toluylenbraun, aus Amidodiazotoluolsulfosäure und m-Phenylendiamin; Säuregelb (Säuregelb G, Echtgelb G, Solidgelb), die Sulfosäure des Amidoazobenzols; Echtgelb R (Gelb W), das homologe Toluolderivat; Dimethylanilinorange (Helianthin, Methylorange, Orange III, Tropäolin D), aus diazotirter Sulfanilsäure und Dimethylanilin; Diphenylaminorange (Säuregelb D, Diphenylorange, Orange IV, Tropäolin 00) aus diazotirter Sulfanilsäure und Diphenylamin; Azoflavin (Azogelb, Indischgelb), welches durch Nitrirung des vorigen Farbstoffs entsteht und ein Gemisch von Nitroderivaten der Phenylamidoazobenzolsulfosäure und des Diphenylamins enthält; Metanilgelb, Orange MN, Tropäolin G), aus diazotirter m-Amidobenzolsulfosäure und Diphenylamin; durch Sulfurirung des vorigen entsteht Metanilgelb S. Orseilleersatz bezeichnet mehrere Farbstoffe aus diazotirtem p-Nitranilin und verschiedenen Naphtylaminsulfosäuren; von diesen geht als Marke V das Produkt aus Naphtionsäure, Marke G das aus Brönner's ββ-, 3 VN das aus αα-Naphtylaminsulfosäure L und Orseilleersatz extra (Apolloroth) das aus α-Naphtylamindisulfosäure.

B. Oxyazofarbstoffe. Alizaringelb G aus diazotirtem m-Nitranilin und Salicylsäure; Alizaringelb R, aus diazotirtem p-Nitranilin und ebenfalls Salicylsäure; Azogrün, ein vom Triphenylmethan abstammender Azofarbstoff, wird dargestellt durch Kondensation von m-Nitrobenzaldehyd mit 2 Mol. Dimethylanilin, Reduktion und Diazo-

tirung der Nitrogruppe, Kombination mit 1 Mol. Salicylsäure und Oxydation der so entstandenen Leukobase; α-Naphtolorange (Orange I, Tropäolin 000 Nr. 1), aus diazotirter Sulfanilinsäure und α-Naphtol; β-Naphtolorange (Orange II, Tropäolin 000 Nr. 2, Mandarin), das isomere β-Naphtolderivat; Cochenillescharlach G, aus Diazobenzolchlorid und α-Naphtolsulfosäure C, Croceïnorange (Brillantorange, Ponceau 4 GB), aus der gleichen Diazoverbindung mit Schäffer's β-Naphtol-β-sulfosäure; Orange G, aus Diazobenzolchlorid und β-Naphtoldisulfosäure G; Orange R (Orange T, Mandarin GR) aus diazotirter o-Toluidinsulfosäure und β-Naphtol, Cochenillescharlach 2 R, aus Diazotoluolchlorid und α-Naphtolsulfosäure C; Ponceau 2 R (Xylidinponceau, Xylidinroth), aus Diazo-m-xylolchlorid und β-Naphtoldisulfosäure R; Ponceau 3 R (Ponceau 4 R, Cumidinponceau, Cumidinroth), aus Diazo-ps-cumolchlorid mit derselben β-Naphtoldisulfosäure; Echtbraun N (Naphtylaminbraun), aus diazotirter Naphtionsäure mit α-Naphtol; Echtroth A (Roccellin), das gleiche Derivat des β-Naphtols; Echtroth C (Azorubin S), aus diazotirter Naphtionsäure mit 1,4-Naphtolsulfosäure; Echtroth E, aus diazotirter Naphtionsäure mit Schäffer's ββ-naphtolsulfosäure; Echtroth B (Bordeaux B), aus diazotirtem α-Naphtylamin mit β-Naphtoldisulfosäure R; Krystallponceau 6 R (Neucoccin R), aus diazotirtem α-Naphtylamin und β-Naphtol-γ-disulfosäure; Brillantponceau 4 R (Cochenilleroth, Neucoccin), aus diazotirter Naphtionsäure und β-Naphtol-γ-disulfosäure; Echtroth D (Bordeaux S, Amaranth), aus diazotirter Naphtionsäure und β-Naphtoldisulfosäure R; Ponceau 6 R, aus diazotirter Naphtionsäure und β-Naphtoltrisulfosäure, Doppelbrillantscharlach 3 R aus diazotirter (Brönner's) β-Naphtylaminsulfosäure in Kombination mit Nevile-Winther's α-Naphtolsulfosäure. Durch Paarung mit der 1,8-Dioxynaphtalin-4-sulfosäure entstehen: Azofuchsin B und G aus diazotirtem Toluidin resp. diazotirter Sulfanilsäure, Azobordeaux aus Diazo-α-naphtalin, Azocochenille aus Diazoxylol.

Ein Triphenylmethanderivat ist das Azogrün, der erste grüne Azofarbstoff, der aus der Kopulation von diazotirtem m-Amidomalachitgrün mit Salicylsäure hervorgeht.

C. Disazofarbstoffe. Zu einem Farbstoff mit zwei Azogruppen führen folgende Wege: Kombination eines Azofarbstoffs mit noch einem Mol. einer Diazoverbindung, Diazotiren eines Amidoazofarbstoffs und Kombination mit noch einem Mol. eines Amins oder Phenols, endlich Diazotirung eines Diamins und Kombination der entstehenden Tetrazoverbindung mit 2 (gleichen oder verschiedenen) Mol. Phenol oder Amin.

a) Disazofarbstoffe aus Azofarbstoffen sind: Resorcinbraun, aus „Resorcingelb", dem Kombinationsprodukt von diazotirter Sulfanilsäure und Resorcin, mit Diazoxylolchlorid; Benzobraun G, aus Phenylenbraun mit diazotirter Sulfanilsäure; Benzobraun B, aus Phenylenbraun und diazotirter Naphtionsäre.

b) Disazofarbstoffe aus Amidoazofarbstoffen. Aus diazotirtem Amidoazobenzol entsteht mit Nevile-Winther's α-Naphtolsulfosäure das Tuchroth G, mit α-Naphtoldisulfosäure das Croceïn B, mit β-Naphtol-γ-disulfosäure das Brillantcroceïn M, mit β-Naph-

toltrisulfosäure das Ponceau 5 R. Ausgehend vom diazotirten Amidoazotoluol gelangt man durch Kombination mit Nevile-Winther's α-Naphtolsulfosäure zum Tuchroth B, mit α-Naphtoldisulfosäure zum Croceïn 3 B; Echtscharlach (Doppelscharlach) ist die Kombination von diazotirter Amidoazobenzolsulfosäure, Biebricher Scharlach (Ponceau 3 RB, B, Echtponceau B), aus diazotirter Amidoazobenzoldisulfosäure mit β-Naphtol; Croceïnscharlach 3 B (Ponceau 4 RB) entsteht aus Diazoazobenzolsulfosäure und Bayer's β-Naphtolsulfosäure, Croceïnscharlach 7 B, aus der homologen Diazoverbindung des Toluols; die Kuppelung von diazotirter Amidoazotoluolsulfosäure mit α-Naphtolsulfosäure führt zum Orseillin BB, mit β-Naphtolsulfosäure zum Bordeaux G, von diazotirtem Amidoazoxylol mit β-Naphtoldisulfosäure R zum Orseilleroth A; Echtviolett wird aus Diazonaphtalinazobenzolsulfosäure (aus diazotirter Sulfanilsäure und α-Naphtylamin) und Bayer's β-Naphtolsulfosäure, Naphtolschwarz, aus Diazoazonaphtalindisulfosäure und β-Naphtoldisulfosäure R erhalten; Naphtolschwarz 3 B und 6 B sind analoge Farbstoffe.

Wollschwarz setzt sich zusammen aus Diazoazobenzoldisulfosäure und p-Tolyl-β-naphtylamin, Naphtylaminschwarz D aus Diazoazonaphtalindisulfosäure und α-Naphtylamin; Jetschwarz R. aus der diazotirten Disulfosäure von Benzolazo-α-naphtylamin mit Phenyl-α-naphtylamin; Anthracitschwarz B, aus Diazoazonaphtalindisulfosäure und s-Diphenyl-m-phenylendiamin.

Diamantschwarz, hergestellt durch Kombination von diazotirter Amidosalicylsäure mit α-Naphtylamin, Diazotirung und Kombination dieser Diazoazoverbindung mit 1,4-Naphtolsulfosäure.

Die von den Farbwerken vorm. Meister, Lucius und Brüning eingeführten Chromotrope (2 R, 2 B, 6 B, 8 B, 10 B) sind Kombinationen der aus diazotirten primären Basen (Anilin, p-Toluidin, β-Naphtylamin, Naphtionsäure und α-Naphtylamin) mit α-Naphtylamin entstehenden Amidoazoverbindung mit der 1,8-Dioxynaphtalin-3,6-disulfosäure (Chromotropsäure), welche ohne Beize auf Wolle gelblich- bis bläulichrothe, mit Kupfer-, Thonerde- oder Chrombeizen bordeauxrothe, braune bis dunkelviolette Färbungen liefern, bei nachträglicher Behandlung der substantiven Färbungen mit Chrombeize aber in Schwarz verschiedener Nuancen übergehen. Unter dem Namen Chromogen I bildet das sauere Natriumsalz der Chromotropsäure einen Farbstoff für sich.

c) Disazofarbstoffe aus Diaminen. Für diese, besonders durch ihre Fähigkeit, Baumwolle substantiv anzufärben, ausgezeichneten Farbstoffe dienen als Ausgangsmaterial Diamine, welche aus zwei Benzolkernen bestehen und in jedem derselben eine der Amidogruppen enthalten, meistens Diphenylderivate, besonders Benzidin, Tolidin, Diamidostilben, sowie ihre Derivate und Analoge. Je nachdem man die Tetrazoverbindung derselben mit zwei Mol. derselben oder verschiedener Oxy- resp. Amidoverbindungen kombinirt, entstehen symmetrische oder gemischte Disazofarbstoffe.

Eine andere Methode zur Herstellung dieser Farbstoffe geht von den einfachen Monoazofarbstoffen der Anilinreihe aus und verkuppelt zwei Mol. derselben durch Oxydation zu einem Mol. Disazofarbstoff nach nach dem Schema

$$\begin{matrix} H.X.N_2.Y \\ + H.X.N_2.Y \end{matrix} + O = \begin{matrix} X.N_2.Y \\ | \\ X.N_2.Y \end{matrix} + H_2O.$$

Die Oxydation wird besonders durch Einwirkung von Braunstein auf die Lösung des betreffenden Farbstoffs in konz. Schwefelsäure ausgeführt (Bad. Anilin- u. Sodafabr., D. R. P. 84893, 87976).

Solche Farbstoffe sind: Congo, aus Benzidin und Naphtionsäure; Benzopurpurin 4 B, aus Tolidin und Naphtionsäure; Benzopurpurin 6 B, aus Tolidin und Laurent-Cleve's 1,5-Naphtylaminsulfosäure; Benzopurpurin B, aus Tolidin und ββ-Naphtylaminsulfosäure; δ-Purpurin 5 B, aus Tolidin und der (ein Gemenge zweier ββ-Naphtylaminsulfosäuren bildenden) β-Naphtylamin-δ-sulfosäure; δ-Purpurin 7 B (Diaminroth), aus Tolidin und reiner β-Naphtylaminsulfosäure F; Diaminschwarz R, aus diazotirtem Benzidin und 2 Mol. Amidonaphtolsulfosäure (die durch Verschmelzen von β-Naphtylamin-γ-disulfosäure mit Aetznatron entsteht); Diaminschwarz B, aus diazotirtem Aethoxybenzidin

$$NH_2.C_6H_4.C_6H_3<\begin{matrix}OC_2H_5\\NH_2\end{matrix}$$

und 2 Mol. γ-Amidonaphtolsulfosäure; Rosazurin B, aus Tolidin und Methyl-β-naphtylamin-δ-sulfosäure; Rosazurin G, aus Tolidin mit je 1 Mol. Methyl-β-naphtylaminsulfosäure und β-Naphtylamin-δ-sulfosäure; Brillantcongo R, aus Tolidin mit je 1 Mol. Naphtylamindisulfosäure R und Brönner's β-Naphtylamin-β-sulfosäure; Chrysamin G, aus Benzidin und 2 Mol. Salicylsäure; Chrysamin R, die gleiche Kombination des Tolidins; Toluylenorange G, aus Benzidin mit je 1 Mol. o-Kresolkarbonsäure und m-Toluylendisulfosäure; Diaminscharlach, aus Benzidin mit je 1 Mol. Phenol und β-Naphtol-γ-disulfosäure unter nachfolgender Aethylirung der Phenolhydroxylgruppe; Congo-Corinth G, aus Benzidin mit je 1 Mol. Naphtionsäure und Nevile-Winther's 1,4-Naphtolsulfosäure; Congo-Corinth B, aus Tolidin mit den gleichen Sulfosäuren; Azoblau, aus Tolidin mit 2 Mol. 1,4-Naphtolsulfosäure; Benzoazurin G, aus Dianisidin mit der gleichen Sulfosäure; Benzoazurin 10 B, aus Diphenetidin und 2 Mol. β-Naphtylamin-β-sulfosäure; Heliotrop, aus Dianisidin mit 2 Mol. Methyl-β-Naphtylaminsulfosäure; Sulfonazurin, aus Benzidinsulfondisulfosäure mit 2 Mol. Phenyl-β-naphtylamin. Ebenso giebt die Tetrazoverbindung des p-Diamidoäthoxydiphenyls

$$\underset{(4)}{NH_2}.\underset{(1)}{C_6H_4}.C_6H_3<\begin{matrix}OC_2H_5^{(3)}\\NH_2^{(4)}\end{matrix}:$$

Diamingelb N mit je 1 Mol. Phenetol und Salicylsäure; Diaminroth N mit 2 Mol. β-Naphtylamin-β-sulfosäure; Diaminblau 3 R mit 2 Mol. 1,4-Naphtolsulfosäure; Diaminblau B mit je 1 Mol. 1,4-Naphtolsulfosäure und 1,3,4-α-Naphtoldisulfosäure; Diaminschwarz B, aus diazotirtem Benzidin mit 2 Mol. Amidonaphtolsulfosäure G.

Aus der diazotirten Diamidostilbendisulfosäure sind abgeleitet: Brillantgelb mit 2 Mol. Phenol; Chrysophenin mit 2 Mol. Phenetol; Hessisch Gelb mit 2 Mol. Salicylsäure; Hessisch

Purpur N mit 2 Mol. β-Naphtylamin; Hessisch Violett mit je 1 Mol. α-Naphtylamin und β-Naphtol; Hessisch Purpur B mit 2 Mol. β-Naphtylamin-β-sulfosäure.

Durch Diazotirung von Diamidokarbazol

$$\begin{matrix} C_6H_3-NH_2 \\ | >NH \\ C_6H_3-NH_2 \end{matrix}$$

und Kombinirung mit 2 Mol. Salicylsäure entsteht das Karbazolgelb; aus diazotirtem Diamidodiphenylharnstoff

$$CO<\begin{matrix} NH.C_6H_4.NH_2 \\ NH.C_6H_4.NH_2 \end{matrix}$$

mit 2 Mol. Salicylsäure das Baumwollgelb B, mit 2 Mol. Naphtionsäure das Salmroth.

Ein Trisazofarbstoff ist z. B. das Diamingrün, das aus der Kombination von p-Nitrodiazobenzol mit Amidonaphtoldisulfosäure H, des so entstandenen Farbstoffs mit diazotirtem Benzidin und dann mit Salicylsäure entsteht, also die Konstitution

$$\underset{NO_2^{(2)}}{C_6H_4}.\underset{(5)}{N_2}.\underset{(SO_3H)_2^{(3,6)}}{C_{10}H_2}.\underset{(1)}{(OH)}.\underset{(8)}{(NH_2)}.\underset{(4)}{N_2}.C_6H_4.C_6H_4.\underset{(4)}{N_2}.\underset{(OH)^{(1)}}{C_6H_3}.\underset{(2)}{CO_2H}$$

besitzt, ein Bidisazofarbstoff das Benzoschwarzblau, welches durch Kombination diazotirter Benzidindisulfosäure mit 2 Mol. α-Naphtylamin, wiederholte Diazotirung und Vereinigung mit 2 Mol. 1,4-Naphtolsulfosäure entsteht und die Kombination

$$\begin{matrix} & \overset{(2)}{SO_3H} & & & \overset{(4)}{SO_3H} \\ & / & & & / \\ C_6H_3 & -\overset{(4)}{N:N}.C_{10}H_6.\overset{(1)}{N:N}.\overset{(2)}{C_{10}H_5} & & & -OH^{(1)} \\ (1)\,| & & & & \\ C_6H_3 & -\underset{(4)}{N:N}.C_{10}H_6.\underset{(1)}{N:N}.\underset{(2)}{C_{10}H_5} & < & \begin{matrix} OH^{(1)} \\ SO_3H^{(4)} \end{matrix} & \\ & \backslash & & & \\ & \underset{(2)}{SO_3H} & & & \end{matrix}$$

aufweist.

9. Hydrazonfarbstoffe.

Farbstoffe, die zweifellos die Osazongruppe =C:N.NH.R enthalten, werden durch Behandlung von o-Diketonen oder Verbindungen, die als solche reagiren können, mit Hydrazinverbindungen gebildet. Der gebräuchlichste Farbstoff der Gruppe ist das gelbe Tartrazin, das durch Erwärmen wässeriger Lösungen von dioxyweinsaurem und phenylhydrazin-p-sulfosaurem Natrium entsteht und nach Anschütz (A. **294**. 219) die Formel

$$\begin{matrix} CO_2Na.C = N & \\ | & | \\ C = & | \; N.NH.C_6H_4.SO_3Na \\ | & | \\ CO\;.\;N.C_6H_4.SO_3Na & \end{matrix}$$

besitzt, also zugleich ein Pyrazolonderivat ist.

10. Azoxyfarbstoffe,

deren Farbstoffcharakter durch die Anwesenheit der Gruppe

$$\begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ —N——N— \end{array}$$

bedingt ist, sind, der Stilbenreihe angehörig, Sonnengelb (Curcumin S), Micadobraun, Micadoorange, in verschiedenen Nuancen hergestellte Reduktionsprodukte der p-Nitrotoluolsulfosäure, aus der sie durch Kochen in stark alkalischen Lösungen bei Gegenwart oxydabler Substanzen entstehen; Azoxy- und zugleich Disazofarbstoff ist das Rouge St. Denis, das Kombinationsprodukt des diazotirten Diamidoazoxytoluols und zweier Mol. von Nevile-Winther's α-Naphtolmonosulfosäure.

11. Thiazolfarbstoffe [1])

enthalten den Thiazolring

$$\begin{array}{l} —C—N \diagdown \\ \quad | \qquad\quad \rangle C— \\ —C—S \diagup \end{array}$$

und leiten sich ab vom Dehydrothiotoluidin

$$H_3C.C_6H_3<^{N}_{S}\diagup C.C_6H_4.NH_2,$$

das beim Erhitzen von p-Toluidin mit Schwefel entsteht, oder dem bei länger fortgesetzter Reaktion sich bildenden Primulin, dessen Konstitution wahrscheinlich

$$H_3C.C_6N_3<^{N}_{S}\diagup C.C_6H_4<^{N}_{S}\diagup C.C_6H_4NH_2$$

zu schreiben ist, resp. seinen Homologen ab. Primulin färbt Baumwolle ohne Beize gelb und dient einerseits als Farbstoff, andererseits spielt es die Rolle einer Beize, indem man es durch ein Nitritbad auf der Faser diazotirt und durch darauf folgende Behandlung mit der Lösung eines Amins oder Phenols zu den sogen. „Ingrain“-Farben entwickelt. Thioflavin T, das Methylirungsprodukt des Dehydrothiotoluidins, ist wahrscheinlich das Tetramethylchlorid des letzteren; Thioflavin S, das Dimethylderivat der Dehydrothiotoluidinsulfosäure; Chloramingelb, ein durch Chlorkalk, Bleisuperoxyd oder dergl. erzeugtes Oxydationsprodukt derselben Sulfosäure; Claytongelb (Thiazolgelb S), eine Verbindung der Dehydrothiotoluidinsulfosäure mit der Diazoverbindung derselben, wahrscheinlich in Form einer Diazoamidoverbindung, während Erika B aus diazotirtem Dehydrothio-m-xylidin und α-Naphtol-ε-disulfosäure entsteht.

---

[1]) Green, Soc. ch. J. 7. 179. 386; 8. 383; Soc. 1889. 227; B. 22. 968; Gattermann und Pfitzinger, B. 22. 422. 1063. 1372; Gattermann und Neuberg, B. 25. 1081; Dahl u. Co., D. R. P. 47102. 48465; Jacobson, B. 22. 330.

Die Lichtempfindlichkeit des auf der Faser erzeugten Diazoprimulins hat zu einem photographischen Verfahren (Photogr. Mittheilungen 27. [1890.] 163; Green, Cross u. Bevan, Soc. ch. J. 9. 1001) zur Erzeugung gefärbter Bilder auf Geweben geführt, wobei das mit der Diazoverbindung imprägnirte Gewebe unter einem durchsichtigen Positiv belichtet wird und dann in der „Entwickler"-Lösung ein in den Schattenparthien gefärbtes Bild entsteht.

12. Acridinfarbstoffe

sind Derivate des Acridins

$$HC\left\langle\begin{matrix} C_6H_4 \\ \text{———} \\ C_6H_4 \end{matrix}\right\rangle N$$

und Phenylacridins

$$C_6H_5 . C\left\langle\begin{matrix} C_6H_4 \\ \text{———} \\ C_6H_4 \end{matrix}\right\rangle N,$$

enthalten demnach eine Atomgruppirung, die derjenigen des Anthracens analog ist, leiten sich aber auch vom Di- resp. Triphenylmethan ab und weisen auch den in den Pyroninen und Rhodaminen vorhandenen stickstoffhaltigen Ring auf; da sie alle freie Amidogruppen besitzen, ist vielleicht die Annahme eines chinonartigen Chromophors

$$\begin{matrix} \qquad\quad NH \\ RC\left\langle\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\right\rangle NH \end{matrix}$$

darin berechtigt. Die Diphenylacridine entstehen durch Kondensation von m-Diaminen durch Formaldehyd zu Tetraamidodiphenylmethanen, Ammoniakabspaltung durch Erhitzen mit Säure und Oxydation der so erhaltenen Leukobasen mit Eisenchlorid, die Phenylacridine auf analoge Weise unter Anwendung von Benzaldehyd.

So entstehen: Acridingelb

$$\overset{(1)}{CH}\left\langle\begin{matrix} C_6H_2\left\langle\begin{matrix} NH_2^{(4)} \\ CH_3^{(5)} \end{matrix}\right. \\ \text{———} N^{(2)} \\ C_6H_2\left\langle\begin{matrix} CH_3^{(5)} \\ NH_2^{(4)} \end{matrix}\right. \end{matrix}\right. ,$$

Acridinorange

$$\overset{(1)}{CH}\left\langle\begin{matrix} C_6H_3 \diagdown N(CH_3)_2^{(1)} \\ \text{————} N^{(2)} \\ C_6H_3 \diagup N(CH_3)_2^{(1)} \end{matrix}\right. ,$$

ausgehend vom Dimethylacridin resp. vom Acridin, während sich vom Phenylacridin ableitet: Phosphin (Chrysanilin, Ledergelb), ein vom Gemisch von as-Diamidophenylacridin

$$NH_2 . C_6H_4 . C\left\langle\begin{matrix} C_6H_3 \diagdown NH_2 \\ \text{————} \\ C_6H_3 \end{matrix}\right\rangle N$$

und seinen Homologen, welches auch in den Mutterlaugen der Fuchsinschmelze enthalten ist und sich bei dieser bildet nach den Gleichungen

$$\underset{\text{o-Toluidin}}{C_7H_7 . NH_2} + \underset{\text{Anilin}}{2\,C_6H_5NH_2} + O_4 = \underset{\text{Diamidophenylacridin}}{C_{19}H_{15}N_3} + 4\,H_2O$$

$$\underset{\text{o-Toluidin}}{2\,C_7H_7 . NH_2} + \underset{\text{Anilin}}{C_6H_5NH_2} + O_4 = \underset{\text{Diamidomethylphenylacridin}}{C_{20}H_{17}N_3} + 4\,H_2O$$

Benzoflavin, das aus Benzaldehyd und m-Phenylendiamin entstehende s-Diamidophenylacridin

$$\overset{(1)}{C_6H_5 . C}\begin{cases} C_6H_3 - NH_2^{(4)} \\ \quad\quad N^{(2)} \\ C_6H_3 - NH_2^{(4)} \end{cases}.$$

Das von der Karbonsäure eines tetraäthylirten Benzoflavins derivirende Flaveosin wurde schon unter den Eosinen erwähnt.

13. Chinolinfarbstoffe,

in denen der ein oder mehrere Male vorhandene Kern des Chinolins

$$C_6H_4\begin{cases} HC{=}CH \\ \quad\quad | \\ N\,{=}CH \end{cases}$$

oder seiner Homologen die Rolle des Chromophors zu spielen scheint, sind: Chinolingelb spritlöslich (Chinophtalon), das Kondensationsprodukt gleicher Mol. von Chinaldin (Methylchinolin) und Phtalsäure-Anhydrid

$$C\begin{cases} CH . C_9H_6N \\ C_6H_4CO_2 \end{cases};$$

Chinolingelb wasserlöslich, das Sulfurirungsprodukt der vorigen, hauptsächlich die Disulfosäure enthaltend; Chinolinroth, das schon S. 604 unter Triphenylmethanfarbstoffen Erwähnung fand; Cyanine (Chinolinblau), die beim Erhitzen eines Gemenges von Chinolin und Lepidin (γ-Methylchinolin) mit Amyljodid oder anderen Alkyljodiden in Gegenwart von Alkali entstehenden Farbstoffe, die zum Sensibilisiren photographischer Platten Anwendung finden. Das aus dem Rosanilin bei successiver Einwirkung von Acetaldehyd und Natriumthiosulfat sich bildende Aldehydgrün (Gattermann und Wichmann, B. 22. 227; v. Miller und Plöchl, B. 24. 1700), hat heute nur noch historisches Interesse.

14. Farbstoffe noch unbekannter Konstitution.

Anilinschwarz, welches wegen seiner ausserordentlichen Echtheit ein sehr wichtiger Baumwollfarbstoff ist, entsteht bei der Oxydation sauerer Anilinsalzlösungen durch Braunstein, Bleisuperoxyd,

Chromate, Eisenoxydsalze, Ferricyanwasserstoffsäure, Permanganat, Chlorat, besonders bei Anwesenheit kleiner Mengen von Kupfer- oder Vanadinverbindungen, die sauerstoffübertragend zu wirken scheinen, und besitzt die Zusammensetzung $(C_6H_5N)_x$. Wegen seiner Unlöslichkeit wird es auf der Faser selbst hergestellt, indem man diese mit Anilinsalz, Kaliumchlorat oder Kaliumbichromat und Schwefelkupfer oder ähnlich wirkenden Gemischen imprägnirt und die Oxydation in der „warmen Hänge“ sich vollziehen lässt.

Canarin, ein gelbes, in schwachen Alkalien und selbst Boraxlösung lösliches Pulver, das durch Behandlung von Kaliumrhodanid mit Kaliumchlorat und Salzsäure entsteht und wahrscheinlich mit dem Persulfocyan $C_3N_3HS_3$ identisch ist, färbt ungebeizte Baumwolle gelb und dient basischen Farbstoffen gegenüber als Beize.

Cachou de Laval. Durch Schmelzen der verschiedensten organischen Substanzen (Sägemehl, Kleie, Fäces) mit Schwefelnatrium gelangt man zu schwefelhaltigen, schwach saueren Farbstoffen, welche der ungebeizten Baumwollfaser im alkalischen Bade eine unbestimmt braune Färbung ertheilen, die durch Nachbehandlung mit Eisen-, Kupfersalzen oder Kaliumbichromat nuancirt werden und gegenüber basischen Farben als Beize dienen können. Nach Richardson und Aykroyd (Soc. ch, J. 15. 328) liegt ihnen eine polymere Trithiophensäure $(C_4S_3H_2)_x$ zu Grunde.

Die gelb bis braungelb und rothgelb färbenden Thiocatechine (Soc. anonyme des mat. color. et prod. chim. de St. Denis, D. R. P. 82748) werden durch Erhitzen acetylirter aromatischer Diamine mit Schwefel allein oder mit Schwefel und Schwefelalkalien auf 200 bis 300° dargestellt.

Untersuchung. Die Prüfung von Theerfarbstoffen kann sich beziehen auf die qualitative Feststellung des vorhandenen Farbstoffs (resp. mehrerer in Gemischen), die quantitative Ausgiebigkeit desselben, sowie den Nachweis von Beimengungen und Verfälschungen bei den in Substanz vorliegenden Farbstoffen und auf das Verhalten seiner Ausfärbungen. Für die qualitative Analyse gaben besonders E. Weingärtner (Bull. Mulh. 1886. 546; 1887; Ch.-Z. 1887. 135. 165) und A. G. Green (Soc. ch. J. 12. 3; F. Z. 1892/93. 307. 323) systematische Anweisungen; die Ausgiebigkeit erkennt man durch eine Probefärbung und das Vorhandensein von Beimengungen und Verfälschungen durch qualitative Prüfungen, wie sie schon oben bei Fuchsin aufgeführt sind, unter Berücksichtigung des auf S. 601 über das „Coupiren“ Gesagten.

Wirthschaftliches. Dem Werthe nach belief sich die Produktion an künstlichen organischen Farbstoffen im Jahre 1875 nach Wurtz:

in Deutschland auf 30 500 000 Fr., davon allein Alizarin 15 000 000 Fr.
in der Schweiz auf 7 000 000 Fr.
in England auf 9 000 000 Fr.
in Frankreich auf 7 000 000 Fr.

Das Wachsthum der deutschen Produktion schritt derart fort, dass dieselbe nach Wichelhaus betrug

im Jahre	im Ganzen	an Alizarin allein
1874	24 000 000 M.	12 000 000 M.
1878	40 000 000 M.	25 000 000 M.
1882	50 000 000 M.	35 000 000 M.
1890	65 000 000 M.	25 000 000 M.

Der auswärtige Handel des Deutschen Reiches verzeichnet:

Einfuhr:	1890	1891	1892	1893	1894	1895	1896
	Tonnen						
Alizarin	13,1	78,5	42,1	39,1	29,5	54,0	33,8
Anilin- und andere Theerfarbstoffe	621,1	688,1	686,9	730,2	740,5	917,9	875

Ausfuhr:	1890	1891	1892	1893	1894	1895	1896
	Tonnen						
Alizarin	7905,5	8168,5	7677,0	8035,8	7734,6	8927,6	8525,8
Anilin- und andere Theerfarbstoffe	7279,7	8681,8	10725,1	11559,9	12368,1	15789,1	16232,9

Literatur: Schützenberger-Schröder, Die Farbstoffe. Berlin 1870. — Bolley's Handbuch der chemischen Technologie. Band 5. Die Theerfarbstoffe, bearb. v. P. Bolley, E. Kopp, R. Meyer und R. Gnehm. Braunschweig 1867 bis 1897. — A. Wurtz, Progrès de l'industrie des matières colorantes artificielles (extrait des rapports du jury de l'exposition universelle de 1873). Paris 1876. — C. Gräbe und C. Liebermann, Das künstliche Alizarin. Braunschweig 1876. — C. Häussermann, Die Industrie der Theerfarbstoffe. Stuttgart 1881. — P. Julius, Die künstlichen organischen Farbstoffe. Berlin 1887. — K. Heumann, Die Anilinfarben und ihre Fabrikation. Braunschweig 1888. Erster Theil. Triphenylmethanfarbstoffe. — A. Kertész, Die Anilinfarbstoffe, Eigenschaften, Anwendung und Reaktionen. Braunschweig 1888. — E. v. Meyer, Anilin- und sonstige Theerfarbstoffe. Muspratt's Chemie in Anwendung auf Künste und Gewerbe. 4. Aufl. 1. 925. — O. N. Witt, Chemische Technologie der Gespinnstfasern. Braunschweig 1888. — W. Harmsen, Die Fabrikation der Theerfarbstoffe und ihrer Rohmaterialien. Berlin 1889. — O. Mühlhäuser, Die Technik der Anilinfarbstoffe. Stuttgart 1889. — G. Schultz, Die Chemie des Steinkohlentheers. 2. Aufl. Braunschweig 1886 bis 1890. Bd. 2. Die Farbstoffe. — R. Möhlau, Organische Farbstoffe, welche in der Textilindustrie Verwendung finden. Dresden 1890. — E. v. Cochenhausen, Farbstoffe und Färberei. Muspratt's Chemie in Anwendung auf Gewerbe und Künste. 4. Aufl. 3. 1. — G. v. Georgievics, Der Indigo vom praktischen und theoretischen Standpunkte. Wien und Leipzig 1892. — Nölting und Lehne, Das Anilinschwarz und seine Anwendung. Berlin 1892. — A. M. Villon, Traité pratique des matières colorantes artificielles. Lyon 1893. — A. Lehne, Tabellarische Uebersicht über die künstlichen organischen Farbstoffe und ihre Anwendung in Färberei und Zeugdruck. Berlin 1895. — L. Lefèvre, Traité des matières colorantes organiques artificielles. Paris 1896. — A. Seyewitz et P. Sisley, Chimie des matières colorantes artificielles. Paris 1896. — G. Schultz und P. Julius, Tabellarische Uebersicht der im Handel befindlichen künstlichen organischen Farbstoffe. 3. Aufl. Berlin 1897. — R. Nietzki, Chemie der organischen Farbstoffe. 3. Aufl. Berlin 1897. — P. Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrikation 1877 bis 1887. Berlin 1888; 1887 bis 1890. Berlin 1891; 1890 bis 1894. Berlin 1896. — P. Friedländer, Jahresberichte über Fortschritte auf dem Gebiete der Theerfarbenfabrikation und der dazu gehörigen Rohprodukte in der Chem.-Ztg. — H. Erdmann's Berichte über die Fortschritte der Farbenindustrie, Färberei, Druckerei etc. in der „Chemischen Industrie“.

Börnstein.

Tinte.

Als schwarzes Pigment diente zur Anfertigung der ältesten uns erhaltenen Papyrusschriftstücke eine aus Kohlenruss hergestellte Art Tuschtinte; später, zur Zeit des auf Pergament schreibenden Mittelalters, verwandte man einen dunkel- bis hellbraunen Farbstoff, der dem Alterthum schon lange vor seiner Verwendung zur Schrift als Malerfarbe bekannt gewesen war und mittelst Coction aus Hefe dargestellt wurde. Dieses „Rebenbraun“, welches seit dem 3. Jahrhundert n. Chr. zunächst in Griechenland als ἔγκαυστον (daher encaustum, inchiostro, encre) auftrat, bildete das allgemeine Schreibmittel, bis es im 14. Jahrhundert durch die von den Arabern erfundene Gerbsäuretinte abgelöst wurde. Die heute gebräuchlichen schwarzen Schreibtinten lassen sich fast alle den zwei Hauptgruppen der Eisengallus- und der Blauholztinten einordnen.

Die Färbung der Eisengallustinten beruht auf der Entstehung der blauen bis schwarzen Niederschläge, welche die Gerbsäure mit Eisenoxyd- und die Gallussäure mit Eisenoxyduloxydsalzen bildet. Diese Säuren sind in den gerbstoffliefernden Pflanzen enthalten (vergl. die Abschnitte „Tannin“ und „Gerberei“) und stehen chemisch zu einander so, dass die Gerbsäure das Anhydrid der Gallussäure ist und leicht, besonders durch Einwirkung von Schimmelpilzen, in dieselbe übergeht.

Zur Darstellung der Tinte vermischte man ursprünglich einen Extrakt aus Galläpfeln oder anderen gerbstoffreichen Materialien mit einer Eisenvitriollösung und fügte dazu eine starke Gummilösung, welche letztere dazu diente, den sich alsbald durch die Oxydation des Eisensalzes bildenden feinen Niederschlag schwebend zu erhalten. Zur Erreichung einer tieferen blauschwarzen Färbung liess man den Gerbstoffextrakt vorher für sich schimmeln.

Bei dieser Herstellungsweise war es nicht zu verhindern, dass durch den fortschreitenden Oxydationsvorgang schliesslich das gesammte Eisen schon im Tintenfasse zur Ausscheidung gelangte und beim Schreiben der schwarze Niederschlag nur an der Oberfläche des Papiers festgeklebt wurde und nicht in tiefere Schichten desselben drang, also auch leicht wieder beseitigt werden konnte. Ueberhaupt zerfiel diese Tinte schon bei langem Stehen im Glase in einen schwarzen dicken Bodensatz und eine unbrauchbare blasse Flüssigkeit.

Dem gegenüber bedeutete es einen grossen Fortschritt, dass A. Leonhardi mit seiner 1855 in Sachsen und den meisten europäischen Staaten patentirten sogen. Alizarintinte (D. **142.** 141) eine Flüssigkeit erfand, welche eine klare gummifreie Lösung, keine Suspension darstellte und in der die Bildung des unlöslichen gerbsauren Eisens sich erst beim Trocknen der Schriftzüge auf dem Papiere vollzog. Diese Eigenschaften erreichte er durch einen Zusatz von Indigosulfosäure, welche durch ihre schwach sauere Reaktion das Eisen im Oxydulzustande gelöst enthält und eine höhere Oxydation der Tinte im Glase verhindert; erst in den trocknenden Schriftzügen tritt Nachdunkeln in Folge der Neutralisation der freien Säure und der oxydirenden Wirkung der Luft ein. Zugleich ertheilt die Indigosulfosäure der blass aus der Feder fliessenden Tinte eine provisorische blaugrüne Färbung. Ein im ersten Rezept Leonhardi's vorgeschriebener, später als unwesentlich fortgelassener Krappzusatz gab Anlass zu der Bezeichnung „Alizarintinte".

Nach dem Muster der Alizarintinte sind heute die meisten Eisengallustinten zusammengesetzt aus einer gerbstoffhaltigen Flüssigkeit — meistens Galläpfelextrakt — Eisenvitriol und einer schwachen, meist einer flüchtigen Säure, wie Salzsäure oder Holzessigsäure. Dazu kommt eine kleine Menge eines konservirenden Mittels, wie Karbolsäure oder Gummi, und zur Erzeugung der provisorischen (blaugrünen, blauen, schwarzblauen, schwarzen, röthlichen oder violetten) Färbung ein Zusatz von Blauholzextrakt oder eines Theerfarbstoffes.

Als Typus für den Vergleich mit einer zu prüfenden Tintensorte schlagen Schluttig und Neumann vor, eine Normaltinte zu bereiten, die im Liter enthält:

23,4 g Tannin,
7,7 g Gallussäure (kryst.),
30,0 g Eisenvitriol,
10,0 g Gummi arabicum,
2,5 g HCl entsprechend Salzsäure,
1,0 g Karbolsäure.

Tannin und Gallussäure werden in schwach erwärmtem Wasser gelöst, verdünnt, dann die Gummilösung, Salzsäure, Eisenvitriollösung und Karbolsäure zugegeben; die nun auf 1 l aufgefüllte und gut gemischte Flüssigkeit muss dann mindestens 4 Tage bei ca. 10 bis 15° C. ruhig stehen, worauf sie von dem geringen Bodensatze klar abzugiessen ist. Sie ist schwach bläulichgrau und nun nach Bedarf der zu vergleichenden Tintensorte entsprechend zu färben.

Färbendes Prinzip in den, zuerst von Runge empfohlenen, Blauholztinten bilden die dunkelen bis schwarzen Lacke und Farbstoffe, welche durch Metallsalze und oxydirende Mittel aus dem Hämatoxylin, dem Farbstoffe des Blauholzes, erzeugt werden. Zur Bereitung derselben dient Alaun, Kupfervitriol, Eisenvitriol, am besten Kaliumchromat, welches mit dem Hämatoxylin eine schön braunschwarze Lösung und eine tief schwarz werdende Schrift liefert.

Zur Darstellung der Blauholzchromtinte wird nach Knapp eine warm bereitete Lösung von Blauholzextrakt nach dem Erkalten von allen Ausscheidungen klar filtrirt, auf einen Gehalt von ca. 4% Trocken-

substanz eingestellt und mit einer kalt bereiteten und ca. 8 bis 9 %igen Chromatlösung vermischt. Der Bedarf an dieser ist auszuprobiren unter Berücksichtigung des Umstandes, dass der entstehende Chromlack durch überschüssige Salzmengen (auch Chromat) als gelatinöser Niederschlag aus der Lösung gefällt werden kann. Ein geringer Alkalizusatz macht die Tinte flüssiger; Karbolsäure wirkt konservirend.

Kopirtinten, welche von der getrockneten Schrift auf einem angepressten feuchten Papierbogen einen leserlichen Abdruck geben sollen, sind den gewöhnlichen Schreibtinten analog zusammengesetzt, jedoch von stärkerer Konzentration und erhalten gewöhnlich einen Zusatz einer sehr kleinen Menge einer hygroskopischen Substanz wie Glycerin, Calciumchlorid, Gummi oder dergl.

Als eine gute Schreibtinte bezeichnen Schluttig und Neumann eine Flüssigkeit, welche:

1. eine klare filtrirbare Lösung ist, keine Suspension darstellt;

2. leicht flüssig ist und längere Zeit bleibt, d. h. leicht aus der Feder fliesst, weder stockt, noch tropft oder auf dem Papiere breitläuft;

3. längere Haltbarkeit im Glase besitzt, d. h. im Tintenfasse

a) nur langsam geringen Satz,

b) auf der Oberfläche keine hautartigen Ausscheidungen, keinen Wandbeschlag und nie Schimmel bildet;

4. an einer guten Feder nur einen geringeren, lackartig glatten, nicht aber locker krustenartigen Ansatz bildet;

5. keinen hervortretenden Geruch besitzt;

6. nicht zu sauer ist und gutes Papier nicht durchdringt;

7. eine intensive Farbe besitzt, die weder in der Flüssigkeit, noch auf dem Papier heller wird oder ganz bleicht (im letzteren Falle vom Eintritt der völligen Trockenheit der Schriftzüge an gerechnet, denn feuchte Linien erscheinen stets dunkler als trockene);

8. Schriftzüge liefert, welche nach dem Trocknen nicht klebrig sind.

Diese Eigenschaften werden sowohl für Schreib- als auch für sogen. Schreib- und Kopirtinten gefordert, welche ausser ihrer Kopirfähigkeit alle Eigenschaften einer guten Schreibtinte haben müssen; eine scharfe Grenze zwischen beiden zu ziehen ist unmöglich; weiter wird von einer Schreibtinte verlangt, dass sie

9. Schriftzüge liefert, welche nach achttägigem Trocknen weder durch Wasser, noch durch Alkalien — selbst bei tagelanger Behandlung damit — derartig entfernt werden können, dass sie unleserlich werden.

Hinsichtlich der Beständigkeit ihrer Schriftzüge gegen Luft und Licht sind die Schreibtinten einzutheilen in:

a) unvergängliche oder Klasse I,

b) vergängliche oder Klasse II.

Die unvergänglichen sind die sogen. Eisengallustinten von dokumentarischem Werthe; sie müssen ausser den bisher genannten Eigenschaften

10. einen bestimmten Minimalgehalt an Eisen und

11. einen genügenden Gallusgehalt besitzen, d. h. Schriftzüge liefern, die nach dem Trocknen innerhalb 8 Tagen in tiefes Schwarz übergehen und dann selbst nach mehrtägiger Behandlung mit Wasser und Alkali noch einen bestimmten Gehalt von Schwärze behalten.

Als farbige Tinten dienen die wässerigen Auflösungen verschiedener Farbstoffe in entsprechender Konzentration, event. unter Zusatz von etwas Gummi. So nimmt man für rothe Tinten: Cochenillekarmin, Rothholz, Fuchsin, Eosin; für blaue: Indigokarmin, in Oxalsäure gelöstes Berlinerblau, Methylenblau, Alkaliblau; für blauschwarze: Indulin; für violette: Methylviolett oder Cochenille mit Indigokarmin; für grüne: Indigokarmin mit Pikrinsäure, Kupferacetat mit Weinstein, Malachitgrün, Aethylgrün; für gelbe: Pikrinsäure, Gelbbeeren, Gummigutti, Methylorange, Aurantia, Metanilgelb, Säuregelb; für braune: Bismarckbraun, Modebraun, wasserlösliches Naccarat etc.

Literatur. Viedt, Schwarze Schreibtinten. D. **216**. 453. 532; **217**. 73. 146. — Hotz-Osterwald, B. 7. 1743. — Knapp, Die sogenannten Chromtinten und ihre Bereitung. D. 296. 188. — S. Lehner, Die Tintenfabrikation (Wien, Pest und Leipzig 1885). — Schluttig und Neumann, Die Eisengallustinten. Grundlagen zu deren Beurtheilung (Dresden 1890).

Börnstein.

Chinesische Tusche.

Die schwarze Tusche, welche von den Chinesen seit Jahrhunderten zur Herstellung ihrer mit dem Pinsel auf das Papier gemalten Schriften dient, wird aus sorgfältigst präparirtem Russ und Leim bereitet. Die ausserordentlich eingehenden Vorschriften, welche die Verfertiger befolgen, pflegen als sorgfältig zu hütendes Geschäftsgeheimniss betrachtet und nur in mündlicher Tradition fortgepflanzt zu werden. Die nachfolgenden Angaben darüber sind einer von M. Jametel (L'encre de Chine, son histoire et sa fabrication d'après des documents chinois. Paris 1882) ins Französische übertragenen Aufzeichnung des chinesischen Tuschefabrikanten Chen-ki-suen aus dem Jahre 1398 entnommen.

Von der bei der Herstellung aus Rohmaterialien, Russ und Leim, verwandten Sorgfalt und Geschicklichkeit ist die Güte des Produktes allein abhängig, in dem Maasse, dass die Fabrikate einzelner hervorragender Verfertiger noch Jahrhunderte lang ihre Eigenschaften und ihren Ruf bewahren. So waren die Produkte des berühmten Li-ting-kueï, welcher in der letzten Zeit der Dynastie Tang (um 800 n. Chr.) lebte, so hart, dass, wenn man sie zerbrach und in ein Gefäss mit Wasser warf, die Bruchstücke darin noch nach einem Monat unverändert sich vorfanden.

Zur Russbereitung benutzt man entweder Tannenholz oder hauptsächlich gewisse Pflanzenöle, in erster Linie das Oel von Dryandra cordata, daneben das Oel der Hanfsamen, in Kiu-tscheu das von Gleditschia sinensis, in Su-tscheu die Samenöle von Kohl und Bohnen. Das Dryandraöl giebt besonders glänzendschwarze, mit der Zeit noch dunkler werdende Tuschen.

Die Verkohlung wird in kleinen irdenen Lampen ausgeführt, in denen das Oel, welches vorher noch mit gewissen Zusätzen vermischt wird, mit Hülfe von Binsendochten in Brand gesetzt wird. An thönernen Kegeln, die über die Lampen gestülpt sind, sammelt sich der Russ und wird von Zeit zu Zeit, unter sorgfältigster Vermeidung jeder Verunreinigung durch halbverbranntes Oel, davon entfernt. Je 20 Lampen stehen in einem Wasser enthaltenden Troge und dieser befindet sich in einem Zimmer, in welchem die Entstehung auch des geringsten Luftzuges ausgeschlossen ist; beste Arbeitszeit ist das Ende des Herbstes

oder der Anfang des Winters. Der gewonnene Russ wird durch ein sehr feines Sieb gerieben und in einem sehr trockenen Raume aufbewahrt.

Den Leim, entweder Rinder- oder Fischleim, am besten ein Gemisch von beiden (1 : 9), der ebenfalls mit peinlichster Sorgfalt und unter Anwendung verschiedener reinigender und konservirender, auch parfumirender Zusätze — wie Kampfer und Moschus — zu bereiten ist, mischt man mit dem Russ zu einem Brei und formt damit Kugeln. Diese werden getrocknet und dann in häufiger Widerholung abwechselnd im Wasserbade gekocht und nach dem Erkalten stundenlang im Mörser, auf dem Amboss und auf Tischen gestossen, gestampft und geknetet, bis völlig homogene Mischung eingetreten ist. Dann werden Brode von ca. 114 bis 142 g gebildet, diese in die bestimmten Formen gepresst, mit den entsprechenden Zeichen gestempelt und vergoldet.

Börnstein.

Register.

